

523, 416

Rec'd CT/PTC 03 FEB 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

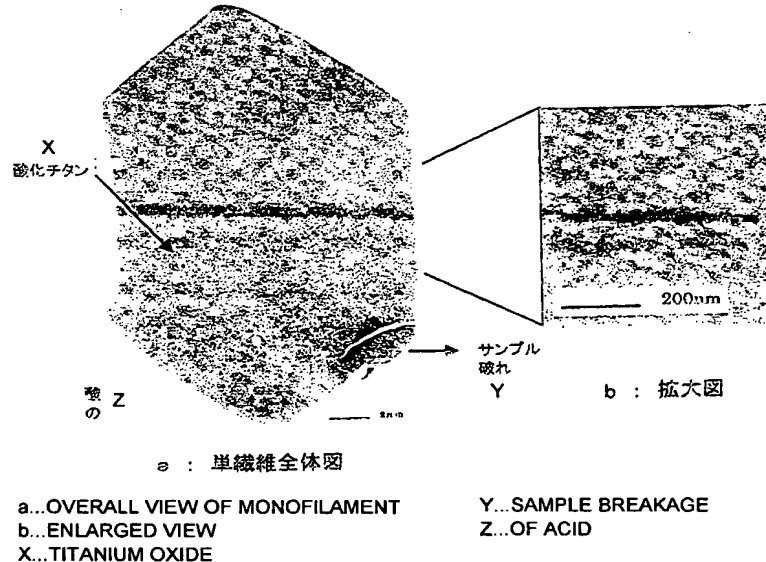
(10) 国際公開番号  
WO 2004/013388 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 6/00, 6/60, 6/62, 6/84, 6/06, 6/16, 6/04, 6/76, 8/12, B29B 9/12, 7/46, 7/74, C08L 23/00, 67/00, 77/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009532
- (22) 国際出願日: 2003年7月28日 (28.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-227619 2002年8月5日 (05.08.2002) JP  
特願2003-62910 2003年3月10日 (10.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 越智 隆志 (OCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目27番31号 Shizuoka (JP). 木代 明 (KISHIRO, Akira) [JP/JP]; 〒411-0845 静岡県三島市加屋町3丁目29番 Shizuoka (JP). 野中 修一 (NONAKA, Shuichi) [JP/JP]; 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目12番6号 東レ三島寮E-305 Shizuoka (JP). 堺 崇晃 (SAKAI, Takaaki) [JP/JP]; 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目12番6号 東レ三島寮E-101 Shizuoka (JP). 鈴木 則雄 (SUZUKI, Norio)

[続葉有]

(54) Title: POROUS FIBER

(54) 発明の名称: 多孔繊維



(57) Abstract: A nanoporous fiber wherein nanopores substantially not containing any bulky pores are uniformly dispersed unlike conventional porous fibers. In particular, a porous fiber having pores of 100 nm or less diameter characterized in that the area ratio of pores of 200 nm or greater diameter based on the entirety of fiber cross section is 1.5% or less and that the pores are present as closed cells; or a porous fiber having pores of 100 nm or less diameter wherein the area ratio of pores of 200 nm or greater diameter based on the entirety of fiber cross section is 1.5% or less, the pores being present as interconnected cells, which porous fiber has a strength of 1.0 cN/dtex or greater.

(57) 要約: 本発明は、従来の多孔繊維とは異なり、粗大細孔をほとんど含まないナノ細孔が均一性に分散したナノポーラスファイバーを提供するものであり、直径100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が独立孔として存在していることを特徴とする多孔繊維であるか、または、直径100nm

[続葉有]

WO 2004/013388 A1



[JP/JP]; 〒411-0942 静岡県 駿東郡 長泉町中土狩  
734番地 東レ中土狩アパート5-11 Shizuoka  
(JP).

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒520-8558 滋  
賀県 大津市 園山1丁目1番1号 東レ株式会社知的  
財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が連通孔として存在しているものであり、強度が1.0cN/dtex以上である多孔繊維である。

## 明 細 書

## 多孔繊維

## 技術分野

本発明は、可視光を乱反射する粗大な細孔をほとんど含まない、微細かつ均一なナノ細孔を多数有する多孔繊維、およびその多孔性繊維を製造する際にその前駆体となるポリマーアロイ繊維とその製造方法に関するものである。

本発明に関する以下の説明において、「ナノ細孔」とは、直径100nm以下の微細な孔のことをいう。

また、本発明において、「ナノポーラスファイバー」とは、繊維軸方向に垂直な繊維横断面上において直径100nm以下の細孔を1個/ $\mu\text{m}^2$ 以上含む繊維をいうものである。

このような多数の微細な孔を本発明に係る繊維が有しているということは、液体吸収性やガス吸着性を飛躍的に増大させた繊維を実現できたということである。

そして、良好にそれらの性能を実現する上で、とても微細とは言えないような粗大な孔が存在していないことや、微細な孔が数多く、かつ繊維横断面上において均一・均斉性良く存在していることが重要なポイントとなる。

本発明は、従来レベルでの多孔繊維とは全く相違した高いレベルでの多孔繊維に関するものであり、この繊維は、上述のように、液体吸収性やガス吸着性を飛躍的に増大させ得たという効果のみならず、そのナノ細孔構造を利用して、さまざまな機能をも持たせることができるものである。

すなわち、この繊維は繊維業界のみならず、各種産業界での応用使用も可能であり、極めて画期的かつ有用なものである。

## 背景技術

ナイロン6（以後、「N6」と表記することがある）やナイロン66（以後、「N66」と表記することがある）に代表されるポリアミド繊維や、ポリエチレンテレフタレート（以後、「PET」と表記することがある）やポリブチレンテレフタレート（以後、「PBT」と表記することがある）に代表されるポリエステル繊維は、力学特性や寸法安定性に優れるため、衣料用途のみならずインテリアや車両内装、産業用途等にも幅広く利用されている。

また、ポリエチレン（以後、「PE」と表記することがある）やポリプロピレン（以降、「PP」と表記することがある）等に代表されるポリオレフィン繊維は、軽さを活かして産業用途に幅広く利用されている。

しかし、いずれの繊維において、単一のポリマーからなる繊維ではその性能に限界があるため、従来から共重合やポリマーブレンドといったポリマーの改質や、  
5 あるいはまた、複合紡糸や混織紡糸による機能の複合化が検討されてきた。

中でも、ポリマーブレンドは新しくポリマーを設計する必要がなく、しかも、単成分紡糸機を用いても製造が可能であることから特に活発な検討が行われてきた。

ところで、繊維に軽量感や吸水性を付与することを目的として、従来から中空  
10 繊維や多孔繊維の検討もなされてきた。

中空繊維については高い中空率を目指して開発が進められたが、仮撚り加工等で中空が潰れてしまうという問題があった。このため、最近、水溶性ポリマーとの複合繊維を利用した多島型の中空繊維（多数の島成分が中空部をなしている）  
15 も開発されているが、一般に、中空部の直径が $1\mu\text{m}$ 以上であるため中空部におけるポリマーと空気との界面での可視光の散乱が多くなり、繊維の発色性が著しく低下するという問題があった。

一方、サブ・マイクロメートル（サブ・ $\mu\text{m}$ ）レベルの細孔を多数有する多孔繊維も検討されてきているが、主には、複合紡糸ではなくポリマーブレンド紡糸の利用をすることが検討されてきた。

例えば、ナイロンに親水基共重合PETをブレンドして繊維化し、これから共重合PETを溶出することにより多孔ナイロン繊維を得ることが、特開平2-175965号公報に記載されている。該発明は、これによって、サブ・ $\mu\text{m}$ レベルの表面凹凸や細孔が形成されるため、パール様光沢が得られるというものであるが、逆に発色性は著しく低下してしまうという問題があった。これは、細孔サイズが可視光の波長レベルであり、しかも細孔が多数あるために、上述の多島型  
25 の中空繊維と比べても可視光の散乱が多くなるためである。

また、細孔サイズが可視光より小さい細孔を有するようにされた例も、特開昭56-107069号公報（第1～3ページ）に記載されているが、実際にはブ

5 レンド繊維中でPETの粗大な凝集粒子が存在し、この凝集粒子が溶出されてサブ・ $\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ レベルの粗大細孔となるために、やはり、発色性が低下すると  
の問題があった。実際、該特開昭56-107069号公報の第2ページ目左上  
欄の下から7行目には「ポリアミド中にポリエステル成分が大部分0.01～0.1  
1 $\mu$ の太さのすじとして存在し、溶出後もほぼその大きさの空洞が存在してい  
る。」と記載されており、PET凝集粒子の存在が暗示されている。

10 この他にも、ナイロン／PETブレンド繊維を利用した多孔繊維の例が、特開  
平8-158251号公報や特開平8-296123号公報に記載されているが、  
ナイロン中でのPETの分散サイズばらつきが大きく、0.1～ $1\mu\text{m}$ 近くまで  
の分布を持つものであり、粗大孔による発色性低下の問題を解決することはでき  
なかった。また、前記した従来例のように、細孔サイズの分布が大きいと、細孔  
全体に占める粗大細孔の寄与が急激に大きくなり、逆に微細なナノ細孔の寄与が  
ほとんどなくなるため、多孔化による効果を十分に発揮できないという問題もあ  
った。

15 このため、粗大な細孔を含まない多孔繊維の実現が求められていたものである。  
一方、多孔繊維や超極細糸の前駆体となるポリマーアロイ繊維も種々検討され  
いる。

20 例えば、静止型混練器を利用することにより、計算上、 $9.4 \times 10^{-6}$ デニール  
のPET超極細繊維が得られる、ポリスチレン（以後、「PS」と表記すること  
がある）が海成分をなし、PETが島成分をなすポリマーアロイ海島型構造繊維  
が記載されている例がある（米国特許第4,686,074号明細書（第28  
ページ））。

25 しかしながら、この例においては、このPET超極細繊維の繊維度を実測すると、  
単繊維繊維度は $1 \times 10^{-4}$ デニール～ $1 \times 10^{-2}$ デニールまで幅を持つものである  
ということが記載されており、得られたポリマーアロイ繊維中の島成分PETの  
分散径は $100 \sim 1000\text{nm}$ と、粗大な島を多く含むものしか得られていなか  
ったのが実状である。

また、PETにエチレンナフタレート成分を10mol%共重合した共重合ポ  
リエステルにポリエーテルイミド（以後、「PEI」と表記することがある）を

30重量%ブレンドすることにより、PEIが2~80nmレベルの粒状で分散しているという極めて特殊なポリマーアロイ繊維が記載されている例がある（特開平8-113829号公報（第1~12ページ））。しかしながら、この例では、PEIが粒状に分散しているため、紡糸が不安定化し、糸斑の大きい繊維しか得られなかったものであり、実用性に欠けるものであった。

また、該特開平8-113829号公報の発明では、PEIの融点に合わせて、320℃と共重合ポリエステルには高すぎる温度で紡糸しているために熱分解が著しく、追試したところ、得られるポリマーアロイ繊維の強度は1.5cN/dtex未満であり、到底、実用に供することはできなかったものである。また、同特開平8-113829号公報の発明では、さらに、これを6%NaOH液、90℃で2時間アルカリ処理することにより細孔が互いに連結した海綿状繊維を得ているが、PEIと共重合ポリエステルの両方が加水分解されるため、糸強度は0.5cN/dtex未満となり、この糸強度の点でも全く実用に供することはできなかったものである。

#### 発明の開示

本発明の第一の目的は、上述したような点に鑑み、従来検討されてきたレベルの多孔繊維とは異なり、粗大な細孔をほとんど含まないナノ細孔が、極めて均一性に富んで分散し多数存在してなるナノポーラスファイバーを提供せんとするものである。

上述した第一の目的を達成する本発明の多孔繊維は、直径100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が独立孔として存在していることを特徴する多孔繊維である。

あるいはまた、上述した第一の目的を達成する本発明のもう一つの多孔繊維は、直径100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が連通孔として存在しているものであり、強度が1.0cN/dtex以上であることを特徴とする多孔繊維である。

また、本発明の第二の目的は、上述した如くに、従来検討されてきたレベルの

多孔繊維とは異なり、粗大な細孔をほとんど含まないナノ細孔が、極めて均一性に富んで分散してなるナノポーラスファイバーを用いてなる糸、綿、フェルト、パッケージ、織物、編物、あるいは不織布、あるいはさらにこれらを応用して得られる衣料製品、衣料資材製品、インテリア製品、車輦内装製品、生活資材製品、産業資材製品、メディカル製品等の各種の応用品（以下、これらを全て総称して「繊維製品」と呼ぶ）を提供せんとするものである。

かかる第二の目的を達成する本発明の繊維製品は、上述した100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が独立孔として存在していることを特徴する第一の本発明の多孔繊維、またはこれと他の繊維が混用されてなることを特徴とする繊維製品である。

あるいは、かかる第二の目的を達成する本発明のもう一つの繊維製品は、上述した直径100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が連通孔として存在しているものであり、強度が1.0cN/dtex以上であることを特徴とする第二の本発明の多孔繊維、またはこれと他の繊維が混用されてなることを特徴とする繊維製品である。

かかる本発明によれば、従来の多孔繊維ではどうしても存在していた粗大な細孔をほとんど含まないという多孔繊維、具体的には、ナノ細孔が非常に均一性に富んで分散しているナノポーラスファイバーによって、従来の多孔繊維に比べて発色性を大幅に向上でき、また優れた吸湿・吸着特性を活かした高付加価値の繊維製品を得ることができるものである。

また、本発明の第三の目的は、上述した本発明の多孔繊維を製造することを可能になさしめる原料繊維として、新規なポリマーアロイ繊維を提供せんとするものである。

かかる第三の目的を達成する本発明のポリマーアロイ繊維は、難溶解性ポリマーが海成分、易溶解性ポリマーが島成分をなし、かつ島が筋状構造を構成してなる海島型構造が形成されてなり、直径200nm以上の島の島全体中に占める面積比率が3%以下であることを特徴とするポリマーアロイ繊維である。

また、本発明の第四の目的は、上述した本発明の多孔繊維を製造するのに用いる原料繊維としての新規なポリマーアロイ繊維を製造するのに好適に用いられるペレットの具体例を提供せんとするものである。

かかる第四の目的を達成する本発明のペレットは、ポリアミドとポリエステルからなるポリマーアロイペレットであって、分散ポリマーの平均分散径が1～50nmであることを特徴とするペレットである。

あるいは、かかる第四の目的を達成する本発明のもう一つの他のペレットは、ポリアミドとポリエステルからなるポリマーアロイペレットであって、スルホン酸塩が1.5～15mol%共重合されたポリエステルのブレンド比が30～90重量%であり、ペレット1個の平均重量が2～15mgであることを特徴とするペレットである。

あるいは、かかる第四の目的を達成する本発明の更にもう一つの他のペレットは、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンから選ばれるポリマーと、熱水可溶性のあるポリエーテルエステルからなるポリマーアロイペレットであって、ポリエーテルエステルのブレンド比が10～30重量%であり、ペレットの着色の指標であるb\*値が10以下であることを特徴とするペレットである。

また、本発明の第五の目的は、上述した本発明の多孔繊維を製造することを可能になさしめる原料繊維として、新規なポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法を提供せんとするものである。

かかる第五の目的を達成する本発明のポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法は、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを独立に計量・供給し、二軸押出混練機で溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸するに際して、下記(1)～(3)の条件を満足するようにして紡糸することを特徴とするポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法である。

(1) 易溶解性ポリマーのブレンド比＝5～60重量%、

(2) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比＝0.1～2、

(3) 二軸押出混練機の混練部長がスクリュウの有効長の20～40%、

あるいは、かかる第五の目的を達成する本発明のもう一つの他のポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法は、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを独立に計量・



供給し、分割数100万以上の静止型混練器で溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸する際、下記(4)～(5)の条件を満足するようにして紡糸するポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法である。

(4) 易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%、

(5) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2、

あるいは、かかる第五の目的を達成する本発明の更にもう一つの他のポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法は、ペレットの溶融前にブレンド槽を設け、ここに2種以上のペレットをいったん貯蔵し、ドライブレンドした後、ドライブレンドペレットを溶融部に供給する、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーのブレンド溶融紡糸するに際して、下記(6)～(8)の条件を満足するようにして紡糸することを特徴とするポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法である。

(6) 繊維中での易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%、

(7) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2、

(8) ペレットのブレンド槽の容量=ペレット5～20kg、

以下、図について説明をする。

図1は、後述する本発明の実施例1のナノポーラスファイバーの横断面を示すTEM写真である。

図2は、後述する本発明の実施例1のナノポーラスファイバーの縦断面を示すTEM写真である。

図3は、後述する本発明の実施例1のポリマーアロイ繊維の横断面の1例を示すTEM写真である。

図4は、後述する本発明の実施例1のポリマーアロイ繊維の縦断面の1例を示すTEM写真である。

図5は、後述する本発明の実施例1のポリマーアロイペレットの横断面の1例を示すTEM写真である。

図6は、後述する本発明の実施例4のポリマーアロイ繊維の横断面の1例を示すTEM写真である。

図7は、後述する本発明の実施例4のナノポーラスファイバーの横断面の1例を示すTEM写真である。

図 8 は、後述する本発明の実施例 8 のポリマーアロイ繊維の横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 9 は、後述する本発明の実施例 8 のポリマーアロイ繊維の横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

5 図 10 は、後述する本発明の実施例 8 のポリマーアロイ繊維の縦断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 11 は、後述する本発明の実施例 8 のナノポーラスファイバーの横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

10 図 12 は、後述する本発明の実施例 8 のナノポーラスファイバーの縦断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 13 は、後述する本発明の実施例 9 のポリマーアロイ繊維の横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 14 は、後述する本発明の実施例 9 のナノポーラスファイバーの横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

15 図 15 は、後述する本発明の実施例 9 のナノポーラスファイバーの縦断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 16 は、後述する本発明の実施例 10 のポリマーアロイ繊維の横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

20 図 17 は、後述する本発明の実施例 10 のポリマーアロイ繊維の縦断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 18 は、後述する本発明の実施例 10 のナノポーラスファイバーの横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 19 は、後述する本発明の実施例 10 のナノポーラスファイバーの縦断面の 1 例を示す TEM 写真である。

25 図 20 は、後述する本発明の比較例 2 のポリマーアロイペレットの横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 21 は、後述する本発明の実施例 15 のポリマーアロイ繊維の横断面の 1 例を示す TEM 写真である。

図 22 は、後述する本発明の実施例 15 のナノポーラスファイバーの横断面の

1例を示すTEM写真である。

図23は、後述する本発明の実施例16のポリマーアロイ繊維の横断面の1例を示すTEM写真である。

図24は、後述する本発明の実施例16のナノポーラスファイバーの横断面の1例を示すTEM写真である。

図25は、後述する本発明の実施例19のポリマーアロイ繊維の横断面の1例を示すTEM写真である。

図26は、後述する本発明の実施例19のナノポーラスファイバーの横断面の1例を示すTEM写真である。

図27は、後述する本発明の実施例35のポリマーアロイ繊維の横断面の1例を示すTEM写真である。

図28は、紡糸装置の1例を示す図である。

図29は、仮撚り装置の1例を示す図である。

図30は、口金の1例を示す図である。

図31は、紡糸装置の1例を示す図である。

図32は、延伸装置の1例を示す図である。

図33は、紡糸装置の1例を示す図である。

図34は、延伸仮撚り装置の1例を示す図である。

#### 符号の説明

1：ホッパー

2：溶融部

3：紡糸パック

4：口金

5：チムニー

6：糸条

7：集束給油ガイド

8：第1引き取りローラー

9：第2引き取りローラー

10：巻き取り糸

- 1 1 : 未延伸糸  
1 2 : フィードローラー  
1 3 : ヒーター  
1 4 : 冷却板  
5 1 5 : 回転子  
1 6 : デリバリーローラー  
1 7 : 仮撚加工糸  
1 8 : 計量部  
1 9 : 吐出孔長  
10 2 0 : 吐出孔径  
2 1 : 静止混練器  
2 2 : 未延伸糸  
2 3 : フィードローラー  
2 4 : 第 1 ホットローラー  
15 2 5 : 第 2 ホットローラー  
2 6 : デリバリーローラー (室温)  
2 7 : 延伸糸  
2 8 : 計量装置  
2 9 : ブレンド槽  
20 3 0 : 押出混練機  
3 1 : 第 1 ホットローラー  
3 2 : 第 2 ホットローラー

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のナノポーラスファイバーについて説明をする。

- 25 本発明のナノポーラスファイバーを構成するポリマーとしては、ポリエステルやポリアミド、またポリオレフィンなどに代表される熱可塑性ポリマーや、フェノール樹脂等のような熱硬化性ポリマー、さらに、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルに代表される熱可塑性に乏しいポリマーや生体ポリマー等のことを言うが、熱可塑性ポリマーが成形性の点から最も好ましい。

中でも、ポリエステルやポリアミドは融点が高いものが多いのでより好ましい。ポリマーの融点は、 $165^{\circ}\text{C}$ 以上であると耐熱性が良好でありより好ましい。例えば、一般的に、ポリ乳酸（以後、「PLA」と表記することがある）は $170^{\circ}\text{C}$ 、PETは $255^{\circ}\text{C}$ 、N6は $220^{\circ}\text{C}$ 近辺であるので、好ましいものである。

5 また、それらポリマーには、粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加物を含有させていても良い。またポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良いが、ポリマー本来の耐熱性や力学特性を保持するためには共重合率は $5\text{mol}\%$ あるいは $5\text{重量}\%$ 以下であることが好ましい。

10 特に、衣料、インテリア、車輦内装用途等に用いる場合には、ポリエステルやポリアミドが融点や、力学特性、風合いなどの点から好ましく、共重合率が $5\text{mol}\%$ または $5\text{重量}\%$ 以下の相対粘度2以上のナイロン6、ナイロン66や、極限粘度0.50以上のPET、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、重量平均分子量7万以上のPLAなどが特に好ましい。また、これらのポリマーは多孔繊維の $80\text{重量}\%$ 以上を構成することが好ましい。

15 本発明では、直径が $100\text{nm}$ 以下の細孔を有する多孔繊維であることが重要である。

20 冒頭で述べたように、本発明において多孔繊維とは、直径 $100\text{nm}$ 以下の細孔を繊維横断面において $1\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上含む繊維をいうものであり、本発明においては、これをナノポーラスファイバーと呼ぶものである。本発明のようにナノ細孔化をすることにより、液体吸収性やガス吸着性を飛躍的に増大させることができるのである。

25 また、繊維横断面全体に占める直径 $200\text{nm}$ 以上の細孔の面積比が $1.5\%$ 以下であることが重要である。可視光の波長は $400\sim 800\text{nm}$ 程度であるため、直径 $200\text{nm}$ 以上の粗大細孔がほとんど存在しないことにより、ナノポーラスファイバーとしたときの発色性低下を著しく低減することができるのである。ここで、細孔の直径や面積はナノポーラスファイバーの超薄切片を切り出し、それを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより見積もることができるものであり、本発明ではこのやり方で測定をしている。

なお、細孔形態は、楕円やその他の歪んだ形状となる場合があり、必ずしも真

円になるとは限らないため、本発明においては、直径は、当該細孔の面積から真円である場合になるように換算して求めるものとする。

また、繊維横断面全体とは、単繊維の繊維横断面の面積を言うものであり、ここではポリマー部分と細孔部分を足し合わせた面積のことを言うものである。これらの面積はWINROOF等の画像処理ソフトを用いると比較的簡易に求めることができる。本発明の多孔繊維において、より好ましくは、繊維横断面全体に占める直径50nm以上の細孔の面積比が1.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下のものである。

また、細孔の平均直径は0.1~50nmであると、可視光の散乱がほとんど起こらず可視光には透明であるが、有害な紫外線の波長に近づくためUVカットという新たな機能が発現する。さらに、繊維表面積が飛躍的に増大するために、従来の多孔繊維では予想できなかった優れた吸湿性や吸着性が発現するという大きな利点がある。

また、これほどの微細孔が多数あると、水以外にも有機溶媒等の種々の液状体を吸収する能力が飛躍的に向上するのである。ただし、細孔の平均直径が小さすぎると、熱処理等により潰れやすくなるため、本発明者らの知見によれば、細孔の平均直径は、より好ましくは5~30nmである。

本発明のナノポーラスファイバーの一例を図1（N6ナノポーラスファイバー横断面のTEM写真）に示すが、金属染色による微細な濃淡が観察されているものである。ここでは、濃い部分はN6高密度領域、淡い部分はN6低密度領域を示している。ここで淡い部分が細孔に相当すると考えられる。また、これらの細孔は互いに連結された連通孔でも、あるいはほとんど連結されていない独立孔でも良い。

ここで、本発明において、連通孔とは、細孔が互いに連結され実質的に繊維表層から内層まで連続的に繋がった状態を言い、一方、独立孔とは細孔がほとんど連結されておらず実質的に繊維表層の細孔と内層の細孔が繋がっていない状態を言う。

これらの細孔は、後述するように細孔内にさまざまな分子を取り込むことが可能であるが、これの洗濯耐久性や徐放性を考慮すると、取り込んだ分子をある程

度トラップ、あるいはカプセル化できることから、独立孔である方が好ましい。

また、連通孔の場合は、繊維を形成しているポリマーの連続性が低下しているため強度が低下しやすい。このため、本発明では連通孔を有する多孔繊維の場合は、繊維の強度は  $1.0 \text{ cN/dtex}$  以上であることが重要である。

5 本発明において、ナノ細孔を、独立孔として形成せしめるか、あるいは連通孔として形成せしめるかは、原糸となるポリマーアロイ繊維での島ポリマーのブレンド状態や島ポリマーの溶出条件を選定することで作り分けることが可能である。

また、連通孔を有する多孔繊維の場合でも、細孔の平均直径を  $50 \text{ nm}$  以下とすることで、繊維の強度を  $1.0 \text{ cN/dtex}$  以上とすることができる。

10 以上のように、本発明にかかるナノポーラスファイバーは無数のナノ細孔を有して構成されているが、これにより比表面積が増大し、優れた吸湿・吸着性を示すというメリットがある。

本発明者らの知見によれば、ナノポーラスファイバーの吸湿率 ( $\Delta \text{MR}$ ) は  $4\%$  以上であることが好ましい。該吸湿率 ( $\Delta \text{MR}$ ) を  $4\%$  以上にするには、特に限定されるものではないが、本発明者らの各種知見によれば、もともとある程度の吸湿性を有する親水性ポリマーを用いて本発明にかかるナノポーラスファイバーとすることにより達成することができる。ここで、親水性ポリマーの一例としては  $\text{N6}$  や  $\text{N66}$  などのポリアミドを挙げることができる。また、ポリエステル等の親水性ポリマーでないものからなるナノポーラスファイバーであっても、ナノ細孔内に吸湿性物質を含有させることにより、該吸湿率 ( $\Delta \text{MR}$ ) を  $4\%$  以上とすることができる。ここで、吸湿性物質の一例としてはポリアルキレンオキサ

15

20

また、このナノポーラスファイバーは、水蒸気だけでなく種々の物質の吸着特性にも優れ、消臭繊維としても有用である。例えば、アンモニアの消臭率は  $50\%$  以上であることが好ましいが、本発明の多孔繊維はそれをクリアすることができる。本発明にかかるナノポーラスファイバーにおいて、アンモニアの消臭率が  $50\%$  以上であるようにするには、特に限定されるものではないが、本発明者らの各種知見によれば、もともとある程度の消臭性を示すポリマーを用いて本発明にかかるナノポーラスファイバーとすることにより達成することができる。もち

25

ろん、ナノ細孔内に各種吸着剤を含有させても良い。

なお、アンモニアの消臭率は、以下の方法で測定することができる。すなわち、5リットルのテドラーバッグにナノポーラスファイバー100%の布帛1gを入れ、アンモニアを含むガス3リットルを導入し、初期濃度( $C_0$ )を40ppmに調整する。そして、2時間後にテドラーバッグからガスをサンプリングし、アンモニア濃度( $C_1$ )を測定する。これとは別に、布帛サンプルを入れないブランクテストを行い、やはり2時間後のアンモニア濃度( $C_B$ )を測定する。そして、以下の式でアンモニア消臭率を計算するものである。

$$\text{アンモニア消臭率}(\%) = \{ (C_B - C_1) / C_B \} \times 100(\%)$$

さらに、本発明にかかる多孔繊維は、ガスだけでなく液体の吸収性にも優れ、綿並みの保水性を発揮する場合もあり、保水率は60%以上を実現できることも多い。本発明にかかるナノポーラスファイバーにおいて、保水率が60%以上であるようにするには、特に限定されるものではないが、本発明者らの各種知見によれば、もともとある程度の保水性を有するポリマーを用いて本発明にかかるナノポーラスファイバーとすることにより達成することができる。ここで、もともとある程度の保水性を有するポリマーの一例として、N6やN66などのポリアミドを挙げることができる。もちろん、ナノ細孔内にポリアルキレンオキサイドなどの吸水材を含有させても良い。

ここで、保水率とは、以下のようにして測定することができる。まず、ナノポーラスファイバー100%の布帛を1時間水に浸漬させ充分吸水させた後、1分間ハンガーに吊し、さらに家庭用洗濯機(メーカー:SANYO、型式:SW150P(A))で3分間脱水し、繊維表面や繊維間空隙の余分な水を吹き飛ばす。

このときの重量( $W_1$ )と60℃で1時間乾燥した乾燥重量( $W_0$ )から下記式で保水率を計算する。なお、通常のナイロンの保水率は20~30%程度である。

$$\text{保水率}(\%) = \{ (W_1 - W_0) / W_0 \} \times 100(\%)$$

また、本発明のナノポーラスファイバーはウールのように、糸長手方向に可逆的な液体膨潤性を示す場合もあり、合成繊維でありながらも天然繊維の機能を発現することも可能である。ここで、「可逆的な液体膨潤性を示す」とは、ナノポーラスファイバーを液体に浸漬したときに、ナノポーラスファイバーが液体を



吸収し糸長手方向に膨潤（伸長）するが、これから乾燥等によりナノポーラスファイバーから液体を除去すると糸長手方向に収縮して、元の長さに戻る挙動をし、これが可逆的に繰り返す可能であることを意味するものである。ここで、糸長手方向の可逆的な液体膨潤率は６％以上であることが好ましい。

5        このように、糸長手方向に可逆的な液体膨潤性を示すナノポーラスファイバーを製造するには、特に限定されるものではないが、本発明者らの各種知見によれば、特に、ナノ細孔を繊維横断面全体に均一分散させることにより達成することができる。更に、該糸長手方向の可逆的な液体膨潤率を６％以上とするには、更に、ナノ細孔の平均直径を３０ｎｍ以下とすることにより達成することができる。

10        以上のようなことが、本発明にかかるナノポーラスファイバーの大きな特徴点、利点である。

さらにまた、ナノ細孔には種々の機能物質を取り込みやすいため、従来の繊維に比べて、機能加工を施しやすい繊維である。

15        例えば、通常のポリエステル繊維からなる布帛に吸湿性を付与する目的で、分子量１０００以上のポリエチレングリコール（以後、「ＰＥＧ」と表記することがある）系の吸湿剤を付与してもほとんど吸尽することはできない。しかし、ＰＥＴからなる本発明のナノポーラスファイバーからなる布帛に同じ吸湿剤を付与すると、多量に吸尽することができるのである。

20        また、最近、保湿によるスキンケア機能を持つ物質として鮫の肝臓から取れる天然油成分であるスクワランが注目されているが、これも通常のポリエステル繊維からなる布帛に付与してもほとんど吸尽することはできないにも関わらず、本発明のナノポーラスファイバーからなる布帛には多量に吸尽し、さらに洗濯耐久性も大幅に向上できるのである。このことは、通常のポリエステル繊維と親しんできた者にとっては、驚くべきことである。

25        また、吸尽させる機能性薬剤は、吸湿剤や保湿剤だけでなく、例えば、難燃剤、撥水剤、保冷剤、保温剤もしくは平滑剤なども対象として用いることができる。あるいは、その性状も、微粒子状のものだけに限られず、ポリフェノールやアミノ酸、タンパク質、カプサイシン、ビタミン類等の健康・美容促進のための薬剤

や、水虫等の皮膚疾患の薬剤なども対象として用いることができる。更には、消毒剤、抗炎症剤、鎮痛剤等の医薬品なども用いることができる。あるいは、さらにポリアミンや光触媒ナノ粒子というような有害物質の吸着・分解するための薬剤を用いることもできるものである。あるいは、さらに、所望に応じて、有機あるいは無機ポリマー形成能を有するモノマーを吸尽させた後、それらを重合させハイブリッド材料を作ることにも可能である。また、広い比表面積を活かして細孔壁面を化学加工により活性化させ、選択吸着や触媒能を持たせることも、もちろん可能である。所望に応じて、以上のような各種の機能を自在の効能下に持たせることができるということも、また驚くべきことである。

本発明のナノポーラスファイバーの強度は、 $1.5 \text{ cN/dtex}$  以上であれば、繊維製品の引き裂き強力や耐久性を向上できるため好ましい。強度は、より好ましくは  $2 \text{ cN/dtex}$  以上、さらに好ましくは  $2.5 \text{ cN/dtex}$  以上である。

また、伸度は  $20\%$  以上であると繊維製品の耐久性を向上でき好ましい。

強度を  $1.5 \text{ cN/dtex}$  以上、かつ、伸度を  $20\%$  以上とするには、単独で製糸した場合でも前記力学特性を達成できるポリマーを用いてナノポーラスファイバーとすることが好ましい。また、強度をさらに向上するには、単独で製糸したときに高強度が得られるポリアミドやポリエステル等のポリマーを使用したり、粗大細孔の面積比の抑制、細孔の平均直径の微細化等が重要である。また、前駆体であるポリマーアロイ繊維に用いる易溶解性ポリマーの選定も重要であり、疑似架橋成分等の繊維構造形成を阻害するものをなるべく含有しないものを選定することが好ましい。

また、本発明のナノポーラスファイバーは、三葉断面、十字断面、中空断面等のさまざまな繊維断面形状を採用することもできる。その際には、従来から用いられている異形断面繊維用の紡糸口金を用いることで対応できる。

また、繊維横断面の全面がナノポーラスとなっても良いし、あるいは、ナノポーラス部分が、繊維表層側あるいは内層部、また偏心等に偏った部分に局在化していても良い。

ここで、ナノポーラス部とは、直径  $100 \text{ nm}$  以下の細孔を  $1 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$  以上

含む領域を言うものである。

繊維内層部がナノポーラス部となり繊維表層部が通常のポリマーである場合には、耐摩耗性や寸法安定性、強度を向上させることができる。

あるいは、繊維表層部がナノポーラス部となり、繊維内層部が通常ポリマーの場合には、寸法安定性や強度を向上させることができる。

また、あるいは、ナノポーラス部が吸水し糸長手方向に膨潤し、さらにこれが偏心して偏った位置を占める場合には、繊維の捲縮を強化させることができる。

ナノポーラス部が捲縮の外側を占める場合には、吸水により膨潤しさらに捲縮が強くなり、ストレッチ性や嵩高性が向上する。

一方、ナノポーラス部が捲縮の内側を占める場合には、吸水により捲縮が伸ばされるため、ウールのように糸が伸びる効果が発現し布帛組織の拘束を緩めたり、編目や織目の拡大による通気性の向上が発現する。

これらの例のように、ナノポーラス部が繊維横断面において偏心して存在する場合には、吸水により呼吸する布帛を提供することが可能となる。ただし、上記のようにナノポーラス部が局在化する場合には、ナノ細孔による効果とナノポーラス部以外の効果を両立させるためには、ナノポーラス部分は繊維横断面の全体面積に対して面積比で5～95%とすることが好ましい。より好ましくは30～80%、さらに好ましくは40～60%である。このようなナノポーラス部が局在化したナノポーラスファイバーは、ポリマーアロイ繊維から易溶解性分を溶出する際、溶解処理を途中で止め易溶解性分を繊維中に残したり、ポリマーアロイと通常のポリマーを複合紡糸した複合繊維から易溶解性分を溶出することにより得ることができる。

また、本発明のナノポーラスファイバーは、バフニング加工やウォーターパンチ加工等の物理的な毛羽加工により容易にフィブリル化する場合があり、いわゆるフィブリル化繊維あるいはそれからなる繊維製品としても有用である。

このときのフィブリル径は、前駆体となるポリマーアロイ繊維でのポリマーの組み合わせ、ポリマーアロイ繊維の物性、ナノポーラスファイバー中での細孔の形態、あるいは毛羽加工条件等により、0.001～5 $\mu$ mの範囲でコントロール可能である。特に、細孔の形態は重要であり、細孔が小さく多数あるほどフィ

ブリル化しやすい傾向がある。これは、前駆体となるポリマーアロイ繊維中での易溶解性ポリマーのブレンドサイズやブレンド比にも大きく影響される。なお、ポリアミドのような耐摩耗性が良すぎる繊維では、これまでフィブリル化繊維が無かったため、非常に有用である。

5 本発明のナノポーラスファイバーは、単独で用いることもできるが、混織、混紡、混綿、交織、交編等により通常の合成繊維や再生繊維、あるいは天然繊維などと混用することができる。寸法安定性や耐久性に優れた合成繊維と混用した場合には布帛の形態安定性や耐久性、また耐薬品性を向上させることが可能である。再生繊維や天然繊維と混用した場合には、吸湿・吸水機能や風合いのさらなる向上を図ることができる。

10 また、本発明のナノポーラスファイバーがヤーンであるとき、捲縮を持たないフラットヤーンでも良く、あるいは捲縮糸でも良く、また、これら以外の形態のものでも良いが、捲縮糸である場合には、布帛に嵩高性やストレッチ性を持たせることができ、用途も広がるので好ましい。さらに、長繊維、短繊維、織物、編物、不織布、フェルト、人工皮革、熱成形体等のさまざまな繊維製品形態を採  
15 ることができる。特に一般的な衣料品やインテリア製品とする場合には織物や編物とすることが好ましい。一方、人工皮革あるいはフィルター、吸着材料、ワイピングクロス、研磨布等の機能製品に用いる場合は不織布とすることが好ましい。

20 以上のように本発明にかかるナノポーラスファイバーは、従来の多孔性繊維に比べて発色性低下がなく、また、吸湿性や吸着性にも優れる高品質の染色布帛を提供することができる。

25 このため、パンティストッキング、タイツ、インナー、シャツ、ブルゾン、パンツ、コートというような衣料用途で着用快適性に優れた製品を実現できるものであるが、このような用途のみならず、カップやパッド等の衣料資材用途、あるいは室内環境を制御できるカーテンやカーペット、マット、家具等のインテリア用途、ワイピングクロス等の生活資材用途、さらにフィルター、研磨布等の産業資材用途、カーシートや天井材等の車輦内装用途などにも好適に用いることができる。

さらに、機能性分子の吸着により、健康・美容関連品や医薬品基布、燃料電池

の電極というような、環境、メディカル、IT関係のような最先端材料としても利用することが可能である。

本発明のナノポーラスファイバーの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーからなるポリマーアロイ繊維から易溶解ポリマーを除去することによって得ることができるので、  
5 以下、当該方法について説明をする。

例えば、難溶解性ポリマーが海成分、易溶解性ポリマーが島成分をなす海島型構造のポリマーアロイ繊維を利用する場合には、直径200nm以上の島、すなわち粗大な凝集ポリマー粒子の存在比が島全体に対し面積比で3%以下であることが好ましい。これにより、ナノポーラスファイバー化としたときの発色性低下を著しく低減することができるのである。ここで、島は、ややひずんだ楕円形状となる場合があり、必ずしも真円とは限らないため、直径は島面積から円換算で求めたものとする。また、島全体に対する面積は、繊維断面中に存在する全ての島を合計した面積であり、繊維断面観察やポリマーブレンド比から見積もることができる。直径200nm以上の島の面積比は好ましくは1%以下である。より  
10 好ましくは直径100nm以上の島の面積比は3%以下であり、さらに好ましくは直径100nm以下の島の面積比は1%以下である。

また、島の平均直径が1~100nmであると、島を除去することにより従来の多孔繊維よりも孔サイズの小さなナノポーラスファイバーが得られるため好ましい。細孔サイズがナノサイズレベルになると、可視光の散乱がほとんど起こらなくなるために発色性が著しく向上するだけでなく、有害な紫外線を大きく散乱するようになり、UVカットという新たな機能が発現する。さらに、表面積が飛躍的に増大するために、従来の多孔繊維では予想できなかった優れた吸湿性や吸着性が発現するという大きな利点がある。  
20

このように発色性や吸着性の観点からは島の平均直径は小さい方が有利であるが、過度に小さくなるとポリマー界面が大きくなり過ぎここでの相互作用が過大となり紡糸が細化挙動が不安定化しやすい。このため、島の平均直径は、より好ましくは10~50nmである。  
25

また、島は筋状構造を形成していることが好ましい。これにより、島ポリマー

が鉄筋のようにポリマーアロイの細化を支えるため、紡糸細化挙動を安定化させることができるのである。ここで筋状構造とは、島の繊維軸方向の長さとの直径の比が4以上のものをいうものであるが、通常は繊維軸方向の長さとの直径の比は10以上となり、TEMの視野外に出てしまうことが多い。

5 以上のような粗大な島をほとんど含まず、しかも島ポリマーがナノサイズで均一分散したポリマーアロイ繊維を得るためには、後述するように、ポリマー同士の親和性を考慮した組み合わせや高混練となるような混練方法の選定が重要である。

また、他の製造方法として、海島型構造のポリマーアロイではなく、以下のよ  
10 うな特殊な層構造のアロイ繊維を利用することもできる。

ここで、特殊な層構造とは、繊維横断面をTEMで観察したとき、以下の状態を示すものである。

すなわち、ブレンドされた異種ポリマー同士が層を形成し互いに入り組み合っ  
て存在している状態である（図8、繊維横断面TEM写真）。このため、異種ポ  
リマー同士の界面が海島構造（図3、図16、繊維横断面TEM写真）に比べて  
15 はるかに大きくなっており、相溶性が海島構造のものに比べると向上しているが、PET/PBTのようないわゆる均一構造のものと比べると、相溶性が低いという極めて特異な構造である。ただし、層に明確な周期性が認められないため、いわゆるスピノーダル分解による変調構造とは区別されるものである。ここで、TEMのサンプルは、金属染色されており、濃い部分が難溶解性ポリマー、淡い部  
20 分が易溶解性ポリマーである。また、層を形成するという点で、島成分が明確でない、いわゆる「海海構造」とも、構造的に明確に区別されるものである。そのような海海構造は、ポリマーブレンドにおいて海／島が逆転する近傍のブレンド比で現われる極めて不安定な構造であり、当然この領域では安定紡糸を行なうのは極めて困難である。繊維横断面方向における易溶解成分の層の1層の平均厚み  
25 は1～100nmであれば、異種ポリマーが十分均一にナノサイズで分散しており、少量ブレンドでもブレンドポリマーの性能を十分発揮できる。易溶解成分の層の1層の平均厚みは、好ましくは1～50nmである。また、繊維横断面で観察されるこの層は繊維長手方向には筋として伸びているものである（図10、繊

維縦断面TEM写真)。

上記した図等で示した特殊な層構造を有するポリマーアロイ繊維はある特定のポリマーと紡糸条件の組み合わせにより得ることができるが、例えば、スルホン酸塩成分が4～6mol%共重合された共重合PET(15～30重量%)とポリアミド(70～85重量%)を紡糸パック内に設けた静止混練器(100万分割以上)で混練後、紡糸して得ることができる。

上記のように易溶解性ポリマーが難溶解性ポリマー中に均一にナノサイズで分散したポリマーアロイ繊維から易溶解性ポリマーを除去することによって、本発明のナノポーラスファイバーを得ることができる。従来技術では、易溶解性ポリマーに低融点や低軟化点のポリマーを用いると、その分散径が大きいため、高温処理が行われる捲縮加工や撚糸等の糸加工や布帛加工の工程通過性が著しく悪化し、実質的に捲縮や撚糸等を行った加工糸や布帛を得ることが不可能であった。

しかし、本発明のポリマーアロイ繊維では、易溶解性ポリマーは均一にナノサイズで分散しているため、低融点や低軟化点のポリマーを用いて高温処理の行われる糸加工や布帛加工を行なっても、その工程通過性を向上させることができ、さらに得られる製品の品位も向上できるのである。

なお、ポリマーアロイ繊維中のポリマー種類は、溶解性の異なる2種以上であれば良く、必要に応じて難溶解、易溶解性ポリマーの種類を増やすことができ、また相溶化剤を併用することももちろん可能である。

上記したポリマーアロイ繊維において、易溶解性ポリマーがアルカリ易溶解性ポリマーであるときには、島除去による多孔化工程を通常の繊維の後加工工程であるアルカリ処理工程を利用できるため好ましい。例えば、易溶解性ポリマーとしてポリスチレン等の有機溶媒溶解性ポリマーを用いた場合は、防爆設備が必要であることを考えると大きなメリットである。

易溶解性ポリマーが熱水可溶性ポリマーであるときには、繊維の精練工程で島の除去ができるため、さらに好ましい。アルカリ易溶解性ポリマーとしては、例えば、ポリエステルやポリカーボネート等を挙げることができ、熱水可溶性ポリマーとしては親水基を多量に共重合したポリエステル、またアルキレンオキシドやポリビニルアルコール、またそれらの変性物等を挙げることができる。

また、易溶解性ポリマーを除去する減量加工の際は、20重量%/時間以上の速度で減量加工すると、高温での減量による細孔つぶれが抑制でき、また生産効率も向上し好ましい。なお、ここでは、減量加工の減量速度について説明したものであり、減量加工の加工処理時間は1時間に満たなくても構わない。

5 本発明のナノポーラスファイバーの力学特性を保持しつつ、ナノ細孔の機能を引き出すためには、易溶解性ポリマーである島ポリマーのブレンド比は5～60重量%とすることが好ましい。より好ましくは10～30重量%、さらに好ましくは15～25重量%である。

10 また、上記したポリマーアロイ繊維は、粗大な凝集ポリマー粒子を含まないために、紡糸工程が従来技術の場合よりも安定化し、糸斑の小さな繊維が得られやすいという特徴を有する。糸斑はウースター斑(U%)で評価することが可能であるが、本発明で利用するポリマーアロイ繊維では、U%を0.1～5%とすると、アパレルやインテリア、車輦内装等の繊維製品にした際、染色斑が小さく品位の高いものが得られ好ましい。U%は、より好ましくは0.1～2%、さらに  
15 好ましくは0.1～1.5%である。また、特にアパレル用途で歪調を出す場合には、U%が3～10%の太細糸とすることもできる。このように、U%を0.1～5%とするには、島ポリマーを均一にナノサイズで分散することにより達成することができる。さらにU%を抑制するには、ポリマーの組み合わせの最適化、ポリマーの混練時にそれぞれのポリマーを独立に計量・供給、口金孔径や冷却条件等の紡糸条件を最適化をすることにより達成することができる。また、U%を  
20 3～10%にして特に歪調をねらった太細糸とするには、PET等で知られている公知技術を応用することにより達成することができる。

25 上記ポリマーアロイ繊維の強度は $2\text{ cN/dtex}$ 以上とすることで、撚糸や製織・製編工程等での工程通過性を向上することができ好ましい。強度はより好ましくは $2.5\text{ cN/dtex}$ 以上、さらに好ましくは $3\text{ cN/dtex}$ 以上である。

ポリマーアロイ繊維の強度を $2\text{ cN/dtex}$ 以上とするには、ポリマーの分解が抑制されている条件で紡糸をすることにより達成することができる。

2.5 cN/dtex以上とするには、混練方法を最適化することで達成する



ことができる。さらに高強度化するには、易溶解性ポリマーのブレンド比、ポリマーの粘度・末端基濃度、共重合成分などのポリマーの最適化や紡糸・延伸条件、捲縮加工条件の最適化により達成することができる。

また、ポリマーアロイ繊維の伸度は15～70%であれば、やはり撚糸や製織・製編工程等での工程通過性を向上することができるので好ましい。また、延伸仮撚り加工用原糸として用いる際は、伸度は70～200%とすることが仮撚り加工での工程通過性の点から好ましい。延伸用の原糸の場合には伸度は70～500%程度とすることが延伸での工程通過性の点から好ましい。ポリマーアロイ繊維の伸度は一般に紡糸速度や延伸倍率などで適宜調整可能である。

なお、ポリアミド繊維のように吸湿・吸水により膨潤する繊維の場合には、伸度70～200%程度のいわゆる高配向未延伸糸を得ることは難しいものであった。これは、紡糸・巻き取り中に繊維が膨潤し巻き取りパッケージ形状が崩れ、巻き取り不能となるためである。しかるに、このようなポリマーを主成分とするポリマーアロイ繊維の場合には、吸湿・吸水による膨潤の無いポリエステル等を5重量%以上ブレンドすることにより、高配向未延伸糸を得ることが可能となる。

また、上記ポリマーアロイ繊維には捲縮が付与されていることが、ナノポーラスファイバーからなる布帛の嵩高性を増す観点から好ましい。仮撚り加工糸であれば、捲縮性の指標であるCrimp Rigidity値（CR値）が20%以上であることが好ましい。CR値はより好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上である。また、機械捲縮糸やエアジェット加工糸等では捲縮の指標である捲縮数は5個/25mm以上であることが好ましい。さらに、サイドバイサイドあるいは偏心芯鞘複合糸とすることにより捲縮を付与することも可能である。このときは、捲縮数は10個/25mm以上であることが好ましい。CR値は一般に捲縮方法・装置、ツイスター回転数、ヒーター温度等仮撚り加工条件により調整可能である。CR値を20%以上とするには、ヒーター温度を（ポリマーの融点－70）℃以上とすることにより達成できる。さらにCR値を向上させるためには、ヒーター温度の高温化や易溶解性ポリマーブレンド率の抑制が効果的である。

また、機械捲縮糸やエアジェット加工糸等で捲縮数を5個/25mm以上とするのは、捲縮付与装置の選定やフィード率等の条件を適宜に変更することにより、

容易に達成できる。

サイドバイサイドあるいは偏心芯鞘複合系の場合には、貼り合わせるポリマーの溶融粘度差は2倍以上、あるいは単独で紡糸した際の熱収縮率差を5%以上とすることなどにより、捲縮数10個/25mm以上を達成可能である。

5      上記したポリマーアロイ繊維の製造方法は、特に制限されるものではないが、例えば、下記のような方法を採用することができる。

すなわち、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを溶融混練し、難溶解性ポリマーおよび/または易溶解性ポリマーが微分散化した難溶解性ポリマー/易溶解性ポリマーからなるポリマーアロイを得る。そして、これを溶融紡糸することにより本発明のポリマーアロイ繊維を得ることができる。

10      ここで、溶融混練方法が重要であり、押出混練機や静止混練器等により強制的に混練することにより粗大な凝集ポリマー粒子の生成を大幅に抑制することができるのである。

15      従来技術（特開昭56-107069号公報）では、チップブレンド（ドライブレンド）を用いているため、ブレンド斑が大きく島ポリマーの凝集を防ぐことができなかったのである。

20      本発明においては、強制的に混練する観点から、押出混練機としては二軸押出混練機を用い、静止型混練器としては分割数100万分割以上のものを用いることが好ましい。また、混練するポリマーの供給方法は、混練するポリマーをそれぞれ別々に計量し、供給することで、ブレンド斑や経時的なブレンド比の変動を抑制でき好ましいものである。このとき、ペレットとして別々に供給しても良く、あるいは、溶融状態で別々に供給しても良い。また、2種以上のポリマーを押出混練機の根本に供給しても良いし、あるいは、一成分を押出混練機の途中から供給するサイドフィードとしても良い。

25      混練装置として二軸押出混練機を使用する場合には、高度の混練とポリマー滞留時間の抑制を両立させることが好ましい。スクリューは、送り部と混練部から構成されているが、混練部長さをスクリュー有効長さの20%以上とすることで高混練とすることができ好ましい。また、混練部長さがスクリュー有効長さの40%以下とすることで、過度の剪断応力を避け、しかも滞留時間を短くすること

ができ、ポリマーの熱劣化やポリアミド成分のゲル化を抑制することができる。  
また、混練部はなるべく二軸押出機の吐出側に位置させることで、混練後の滞留  
時間を短くし、島ポリマーの再凝集を抑制することができる。加えて、混練を強  
化する場合は、押出混練機中でポリマーを逆方向に送るバックフロー機能のある  
スクリュウを設けることもできる。

さらに、ベント式として混練時の分解ガスを吸引したり、ポリマー中の水分を  
減じることによってポリマーの加水分解を抑制し、ポリアミド中のアミン末端基  
やポリエステル中のカルボン酸末端基量も抑制することができる。

このようにして二軸押出混練機によりポリマーアロイペレットを得ることがで  
きるが、汎用性の点から好ましいポリマーの組合せ例としては、

組合わせ 1 : ポリアミドとポリエステル、

組合わせ 2 : ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンから選ばれるポリマ  
ーと熱水可溶性のあるポリマー、  
を挙げることができる。

好ましい組合せ 1 ポリアミドとポリエステルでは分散ポリマーの平均分散径を  
1 ~ 50 nm とすることが好ましい。また、このペレットの横断面における円換  
算直径が 100 nm 以上である粗大な分散ポリマーの面積比がペレット横断面に  
おける分散ポリマー全体に対して 3 % 以下とすることで、ポリマーアロイ繊維化  
した際に、粗大島を生成しにくく好ましい。また、ポリマーアロイペレット中の  
アミン末端基量がポリアミド重量基準で  $6 \times 10^{-6}$  mol 当量 / g 以下であると、  
紡糸性向上あるいは糸斑低減の点から好ましい。

一方、好ましい組合せ 2 のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンから選  
ばれるポリマーと熱水可溶性のあるポリマーでは、易溶解成分である熱水可溶性  
ポリマーのブレンド比が 10 ~ 30 重量% とすることにより、押出ガットの曳糸  
性・カット性と繊維化・ナノポーラス化した後の機能発現のバランスが取れ好ま  
しい。また、ポリマーアロイペレットの着色の指標である  $b^*$  値を 10 以下とする  
ことで繊維化した際の色調を整えることができ、好ましい。一般に熱水可溶性ポ  
リマーはその分子構造から耐熱性が悪く着色しやすいが、上記のような滞留時間  
を短くする操作により、着色を抑制することが可能となるのである。また、熱水

可溶性ポリマーとしては親水基を多量に共重合したポリエステル、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコールおよびそれらの変性物等が挙げられるが、溶出速度、耐熱性の点からポリアルキレンオキサイド変性物の一種であるポリエーテルエステルが好ましい。

5 これらの混練装置は、紡糸機とは独立に設置し、いったんポリマーアロイペレットを作製してからそれを紡糸機に供給しても良いし、紡糸機に直結させ混練した熔融ポリマーをそのまま紡糸しても良い。また、静止混練器の場合には紡糸パック内に挿入してあっても良い。

10 なお、紡糸過程でのコストダウンを目的に、チップブレンド（ドライブレンド）を行う場合には、以下の方法を用いることも可能である。

すなわち、ブレンドするポリマーペレットを独立に計量・供給し、いったんブレンド槽に貯め、ここでチップブレンドを行う。このとき、ブレンド槽の容量は5～20kgとすることで、ブレンド斑をなるべく抑制しつつ、ブレンドの効率を上げることができる。そして、このブレンド槽からブレンドされたペレットを15 押出混練機に供給し、熔融ポリマーとする。ここで、二軸押出混練機を用いて混練しても良いし、あるいは熔融ポリマーを配管やパック内に挿入した静止混練器に通し混練しても良い。また、このとき、易溶解性ポリマーのブレンド量の多いマスターペレットを用いても良い。

20 マスターペレットとしては、ポリアミドとポリエステルからなるポリマーアロイペレットの場合は、ポリエステルとしてはスルホン酸塩が1.5～15mol%共重合されたポリエステルとし、ポリアミドとの親和性を向上させ、マスターペレットの希釈倍率向上の観点からブレンド比は30～90重量%とし、バージンポリアミドと重量をそろえブレンド斑を抑制する観点からペレット1個の平均重量が2～15mgであるペレットであることが好ましい。

25 なお、ペレット1個の平均重量や形状を希釈するポリマーペレットとなるべく合わせておくことがブレンド斑を抑制するために好ましい。具体的には、ポリマーアロイペレット1個の平均重量と希釈するポリマーペレット1個の平均重量差は-20～+20%の範囲にすることが好ましい。

また、紡糸における島ポリマーの再凝集を抑制し、粗大な凝集ポリマー粒子の

生成を抑制する観点からポリマーアロイ形成、溶融から紡糸口金から吐出するまでの滞留時間も重要であり、ポリマーアロイの溶融部先端から紡糸口金から吐出するまでの時間は30分以内とすることが好ましい。特にナイロンと親水基共重合PETのアロイの場合は、親水基共重合PETが再凝集しやすいため注意が必要である。

また、島ポリマーをナノサイズで分散させるためにはポリマーの組み合わせも重要であり、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの親和性を上げることで島となる易溶解性ポリマーがナノサイズで分散しやすくなる。例えば、難溶解性ポリマーとしてナイロン、易溶解性ポリマーとしてポリエチレンテレフタレート（PET）を用いる場合には、PETに親水性成分であるスルホン酸塩、特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸（SSIA）を共重合した親水基共重合PETを用いると、ナイロンとの親和性を向上させることができる。特に、SSIAの共重合率が4mol%以上の親水化PETを用いることが好ましい。

また、海ポリマーと島ポリマーの溶融粘度比も重要であり、海ポリマー／島ポリマーの粘度比が大きくなるほど島ポリマーに大きな剪断力がかかり島がナノサイズで分散しやすくなる。ただし、過度に粘度比が大きくなると混練斑や紡糸性悪化を引き起こすため、粘度比は1/10～2程度とすることが好ましい。なお、前記したポリエステルまたはポリエステルと熱水可溶性ポリマーの組み合わせの場合は、ポリマー同士の親和性もさることながら、粘度比の方が重要であると考えられ、粘度比は0.5～1.5とすることが好ましい。

以上により、好ましい本発明のポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法をまとめると、以下のとおりである。

すなわち、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを独立に計量・供給し、二軸押出混練機で溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸するに際して、下記（1）～（3）の条件を満足するようにして紡糸するポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法である。

- （1）易溶解性ポリマーのブレンド比＝5～60重量％、
- （2）難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比＝0.1～2、
- （3）二軸押出混練機の混練部長さがスクリュウの有効長さの20～40％、

あるいは、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを独立に計量・供給し、分割数100万以上の静止型混練器で溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸する際、下記(4)～(5)の条件を満足するようにして紡糸するポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法である。

(4) 易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%、

(5) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2、

あるいは、ペレットの溶融前にブレンド槽を設け、ここに2種以上のペレットを一旦貯蔵、ドライブレンドした後、ドライブレンドペレットを溶融部に供給する難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーのブレンド溶融紡糸するに際して、下記(6)～(8)の条件を満足するようにして紡糸するポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法である。

(6) 繊維中での易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%、

(7) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2、

(8) ペレットのブレンド槽の容量=ペレット5～20kg、

すなわち、易溶解性ポリマーのブレンド比を10～30重量%とするとともに、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比は0.1～2の範囲内とすることが重要であり、これに加えて、二軸押出混練機で溶融ブレンドして溶融紡糸するに際しては、二軸押出混練機の混練部長さをスクリュウの有効長さの20～40%として溶融紡糸を行うこと、あるいは、静止混練器で溶融ブレンドして溶融紡糸するに際しては、分割数100万以上の静止型混練器を用いること、あるいは、ドライブレンドで溶融紡糸するに際しては、ペレットのブレンド槽の容量をペレットで5～20kgとして溶融紡糸することが重要である。なお、ドライブレンド法は溶融ブレンド法に比べるとブレンドの均一性に劣るが、工程が単純であるためコストメリットがある。また、ドライブレンドを行う際は、前記したマスターペレットを用いると、ある程度ブレンド斑を抑制することができる。

上述したような製造法の特徴により、粗大な凝集ポリマー粒子の生成が抑制されるため、従来技術に比べ、ポリマーアロイの粘弾性バランスが崩れにくく紡糸吐出が安定し、曳糸性や糸斑を著しく向上できる。

また、紡糸安定性をさらに向上させるためには、ポリマー中の末端基濃度が低

いものを使用することが好ましく、特にポリアミドを用いる場合にはアミン末端基量を $5.5 \times 10^{-5}$  mol 当量/g 以下とすることが好ましい。ポリアミドは、ポリエステルに比べ耐熱性に劣り、熱劣化によりゲル化する傾向があることが知られている。さらに、ポリアミドとポリエステルのポリマーアロイ化すると、5  
ポリエステルの分子鎖末端が触媒的に働くためか、ポリアミド単独の場合よりもはるかにゲル化しやすい傾向があることが、本発明の検討をする中で明らかになってきた。ポリアミドはゲル化すると、糸切れや糸斑が発生するだけでなく、ポリマーの濾過圧力や、口金背面圧力等の工程圧力が上昇し、吐出量の上限が低くなったり、パッキライフが短くなるため、単位時間あたりの生産性が大幅に低下するだけでなく、糸切れが頻発するといった大きな問題を引き起こしていた。この10  
ため、ポリアミド/ポリエステルアロイではゲル化を抑制することが重要であった。このため、ポリマーアロイに用いるポリアミドのアミン末端を酢酸等で封鎖し、アミン末端基量を $5.5 \times 10^{-5}$  mol 当量/g 以下とすることが好ましい。これにより、ポリアミド/ポリエステルアロイをいったんペレット化する場合に15  
はポリマーアロイペレットでのポリアミドの重量基準でアミン末端基量を $6 \times 10^{-5}$  mol 当量/g 以下とすることが好ましい。

また、ポリマーの熱分解抑制、ゲル化抑制の観点から紡糸温度を $300^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましい。

ところで、口金孔径としては通常よりも大きいものを用いると、口金孔でのポリマーアロイへの剪断応力を低減し粘弾性バランスを保つことができるため、紡糸安定性が向上する。具体的にはポリマーアロイの口金での吐出線速度を $15\text{ m/分}$ 以下にできる口金を用いることが好ましい。加えて、糸条の冷却も重要であり、口金から積極的な冷却開始位置までの距離は $1 \sim 15\text{ cm}$ とすることで、伸長流動が不安定化しやすいポリマーアロイを迅速に固化させることで紡糸を安定化することができるのである。20

また、島ポリマーを微細化する観点からは紡糸ドラフトは $100$ 以上とすることが好ましい。さらに未延伸糸の紡糸過程での糸斑を抑制するためには紡糸速度は $800\text{ m/分}$ 以上であることが好ましい。さらに糸の寸法や物性の経時変化を抑制するためには紡糸速度は $2500\text{ m/分}$ 以上として繊維構造を発達させるこ25

とが好ましい。

また、このようにして得られたポリマーアロイ繊維はいったん巻き取った後、延伸・熱処理を施したり、あるいは延伸仮撚り加工を施すこともできるし、あるいは、いったん巻き取らずに、紡糸後に直接延伸したりそのままエアジェット加工等を施すこともできる。

捲縮加工を施す際の熱処理温度は、(難溶解性ポリマーの融点-50℃)未満とすることで、捲縮加工工程での融着を防ぎ、捲縮の品位を向上することができる。また、短繊維化した後、不織布や紡績糸とすることもできる。

さらに、このようにして得られた糸を、これとは別の糸とエア混織や複合仮撚り等の混織、あるいは合撚することも可能であり、あるいは混綿や混紡することも可能である。さらにポリマーアロイ繊維を単独で使用して、あるいは他の糸と混用して、織編物や不織布を作製することができる。もちろん、スパンボンドやメルトブロー等により不織布とすることも可能である。

このようにして得られたポリマーアロイ繊維を少なくとも一部に含む布帛から易溶解性ポリマーを溶出することにより、ナノポーラスファイバーを少なくとも一部に含む布帛を得ることができる。

もちろん、易溶解性ポリマーを溶出することなく、ポリマーアロイ繊維を少なくとも一部に含む布帛として使用することも可能である。特に、ポリアミドの場合は、前述したように従来不可能であった高配向未延伸糸が得られるために、これを活用した捲縮糸や複合仮撚り等の混織糸からなる布帛は、従来よりもはるかに嵩高でソフトな優れた風合いを有し、それだけで高い価値があるのである。また、混織糸以外のポリマーアロイ繊維100%の布帛でも、ナノサイズのポリマーアロイにより耐熱性や力学特性が向上する場合があります、やはりそれだけで高い価値がある場合がある。

ナノポーラスファイバー100%の布帛では、寸法安定性や耐摩耗性を満足できない場合には、上記したように他の糸を混用することにより問題解決できる場合がある。混用する場合、易溶解性ポリマーを溶出する加工に際しては、ナノポーラスファイバー前駆体となるポリマーアロイ繊維の重量基準でポリマーアロイ繊維を20重量%/時間以上の速度で減量加工することが好ましい。



以上のように、従来とは異なる製造方法により得られたポリマーアロイ繊維を利用することにより、本発明のナノポーラスファイバーが得られるが、これは細孔サイズが従来のものよりも小さく、また粗大細孔をほとんど含まず、衣料用のみならずさまざまな分野に応用可能な優れた素材を実現させ得る画期的なものである。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の各物性値の測定方法は、以下の方法を用いた。

##### A. ポリマーの溶融粘度：

東洋精機製キャピログラフ1Bにより、ポリマーの溶融粘度を測定した。なお、サンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は10分とした。

##### B. ナイロンの相対粘度：

98%硫酸溶液にナイロンペレットを溶解し0.01mg/mlの濃度に調製した後、25℃で測定した。

##### C. ポリエステルの極限粘度 $[\eta]$ ：

オルソクロロフェノール中25℃で測定した。

##### D. 融点：

Perkin Elmer DSC-7を用いて、2nd runでポリマーの融解を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。このときの昇温速度は16℃/分、サンプル量は10mgとした。

##### E. 力学特性：

室温(25℃)で、引っ張り速度=100%/分とし、JIS L1013に示される条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に破断時の荷重値を初期の繊維で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り伸度として強伸度曲線を求めた。

##### F. ポリマーアロイ繊維のウースター斑(U%)：

ツェルベガーウスター株式会社製USTER TESTER 4を用いて給糸速度200m/分でノーマルモードで測定を行った。

##### G. 熱収縮率：

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [ (L_0 - L_1) / L_0 ] \times 100 (\%)$$

L<sub>0</sub> : 延伸糸をかせ取りし、初荷重 0.09 cN/dtex で測定したかせの  
原長

L<sub>1</sub> : L<sub>0</sub> を測定したかせを実質的に荷重フリーの状態では沸騰水中で 15 分間  
処理し、風乾後初荷重 0.09 cN/dtex 下でのかせ長

H. TEM による繊維横断面観察 :

繊維の横断面方向または縦断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡  
(TEM) で繊維横断面を観察した。また、必要に応じて金属染色を施した。

TEM 装置 : 日立製作所社製 H-7100FA 型

I. 細孔直径または島ポリマー直径 :

細孔直径は、以下のようにして求める。すなわち、TEM による繊維横断面写  
真を画像処理ソフト (WINROOF) を用いて島の円換算による直径を求めた。  
また、微細すぎたり形状が複雑で WINROOF での解析が難しい場合は、目視  
と手作業により解析を行った。平均直径は、それらの単純な数平均値を求めた。

このとき、平均に用いる細孔は同一横断面内で無作為抽出した 300 以上の細  
孔を用いた。ただし、TEM 観察用のサンプルは超薄切片とするため、サンプル  
に破れや穴あきが発生しやすい。このため、直径解析時にはサンプルの状況と照  
らし合わせながら慎重に行った。また、無機微粒子やこれの周りのポイドは、こ  
こでは細孔に含めなかった。島ポリマー直径は細孔直径解析に準じた。

J. 発色性評価 :

得られたサンプルを常法にしたがい染色し、同条件で染色した比較サンプルと  
の発色性を比較した。比較サンプルはナノポーラスファイバーを構成するポリマ  
ーを常法により製糸したものを用いた。より具体的には以下の方法を用いた。

ナイロンの場合は、染料にクラリアントジャパン株式会社製 “Nyloran  
Blue N-GFL” を用い、この染料を繊維製品の 0.8 重量%、pH を  
5 に調整した染色液で浴比 100 倍、90℃×40 分処理した。

ポリエステルの場合は、染料にクラリアントジャパン株式会社製 “Foron  
Navy S-2GL” を用い、この染料を繊維製品の 0.8 重量%、pH を  
5 に調整した染色液で浴比 1:100、130℃ (ポリ乳酸は 110℃) で 40

分処理した。

目視判定で、比較以上またはほぼ同等の発色性が得られたものを「優秀」として（◎印）を付与し、比較よりはやや劣るが衣料用として十分なものを「良」として（○印）を付与し、以上の2評価ものを合格とした。それよりも劣るものを不合格としたが、詳しくは、「やや劣る」ものに（△印）を付与し、「かなり劣る」ものに（×印）を付与し、全部で4段階の評価を行なった。

#### K. 吸湿率（ΔMR）：

サンプルを秤量瓶に1～2g程度分を計り取り、110℃に2時間保ち乾燥させ、重量を測定し（W0）、次に対象物質を20℃、相対湿度65%に24時間保持した後重量を測定する（W65）。そして、これを30℃、相対湿度90%に24時間保持した後重量を測定する（W90）。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

$$MR65 = [(W65 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots \quad (1)$$

$$MR90 = [(W90 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots \quad (2)$$

$$\Delta MR = MR90 - MR65 \quad \dots \quad (3)$$

#### L. 可逆的水膨潤性および糸長手方向の膨潤率：

繊維を60℃で4時間乾燥した後、原長（L0'）を測定する。そしてこの繊維を25℃の水に10分間浸漬した後、水から取り出し素早く処理後長（L1'）を測定する。さらにこの繊維を60℃で4時間乾燥後、乾燥後長（L2'）を測定する。

そして、乾燥／水浸漬の3回繰り返し、3回目の糸長手方向の膨潤率が1回目の糸長手方向の膨潤率に対して50%以上であれば可逆的水膨潤性を有しているとした。糸長手方向の膨潤率は以下のようにして計算した。なお、繊維の長さは、繊維の2カ所に色つきの糸を結びその間の距離を測定した。この距離は約100mmとなるようにした。

$$\text{糸長手方向の膨潤率}(\%) = ((L1' - L0') / L0') \times 100(\%)$$

#### M. 保水率：

サンプルを25℃の水に1時間浸漬させ充分吸水させた後、1分間ハンガーに吊し、さらに家庭用洗濯機で3分間脱水し、繊維表面や繊維間空隙の余分な水を

吹き飛ばす。このときの重量 ( $W_1$ ) とする。また、 $60^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥して乾燥重量 ( $W_0$ ) を求める。

$$\text{保水率 (\%)} = \{ (W_1 - W_0) / W_0 \} \times 100 (\%)$$

#### N. アンモニア消臭率

5 リットルのテドラーバッグにナノポーラスファイバー 100% の布帛 1 g を入れ、アンモニアを含むガス 3 リットルを導入し、初期濃度 ( $C_0$ ) を 40 ppm に調整する。そして、2 時間後にテドラーバッグからガスをサンプリングしアンモニア濃度 ( $C_1$ ) を測定する。これとは別に、布帛サンプルを入れないブランクテストを行い、やはり 2 時間後のアンモニア濃度 ( $C_B$ ) を測定する。そして、以下の式で消臭率を計算する。

$$\text{消臭率 (\%)} = \{ (C_B - C_1) / C_B \} \times 100 (\%)$$

#### O. 仮撚加工系の捲縮特性、CR 値：

仮撚加工系をかせ取りし、実質的に荷重フリーの状態で沸騰水中 15 分間処理し、24 時間風乾した。このサンプルに  $0.088 \text{ cN/dtex}$  ( $0.1 \text{ gf/d}$ ) 相当の荷重をかけ水中に浸漬し、2 分後のかせ長  $L_0$ ” を測定した。次に、水中で  $0.088 \text{ cN/dtex}$  相当の荷重を除き  $0.0018 \text{ cN/dtex}$  ( $2 \text{ mgf/d}$ ) 相当の微荷重に交換し、2 分後のかせ長  $L_1$ ” を測定した。そして下式により CR 値を計算した。

$$\text{CR (\%)} = [ (L_0 - L_1) / L_0 ] \times 100 (\%)$$

#### P. 捲縮数：

繊維サンプル 50 mm をサンプリングし、これの捲縮の山の数を数え、25 mm あたりの山数を求めて、該値に  $1/2$  を掛けたものを捲縮数とした。

#### Q. 色調 ( $b^*$ 値)：

MINOLTA SPECTROPHOTOMETER CM-3700d で  $b^*$  を測定した。このとき、光源としては  $D_{65}$  (色温度 6504K) を用い、 $10^\circ$  視野で測定を行った。

#### 実施例 1

相対粘度 2.15、熔融粘度  $274 \text{ poise}$  ( $280^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $2432 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $220^\circ\text{C}$ 、アミン末端を酢酸で封鎖しアミン末端基量を  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol 当量/g}$  とした N6 (80 重量%) と、極限粘度 0.60、熔融

粘度  $1400 \text{ poise}$  ( $280^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $2432 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $250^\circ\text{C}$  で 5-ナトリウムスルホイソフタル酸  $5 \text{ mol}\%$  共重合し、 $0.05$  重量%の酸化チタンを含有した共重合 PET ( $20$  重量%) を、二軸押出混練機で  $260^\circ\text{C}$  で溶融混練してポリマーアロペレットを得た。

5 このポリマーアロイペレットの断面 TEM 写真を図 5 に示したが、島である共重合 PET の円換算直径は  $20 \sim 30 \text{ nm}$  (平均分散径  $26 \text{ nm}$ )、円換算直径が  $100 \text{ nm}$  以上の粗大な島は皆無であり、共重合 PET は N6 中でナノサイズで均一に分散していた。

また、ペレット 1 個の平均重量は  $3 \text{ mg}$ 、アミン末端基量は N6 重量基準で  $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol 当量/g}$ 、このときの混練条件は以下のとおりであった。

10 スクリュー型式 同方向完全嚙合型 2 条ネジ

スクリュー 直径  $37 \text{ mm}$ 、有効長さ  $1670 \text{ mm}$ 、 $L/D = 45.1$   
混練部長さはスクリュー有効長さの  $28\%$   
混練部はスクリュー有効長さの  $1/3$  より吐出側に位置さ

せた。

15 途中 3 個所のバックフロー部有り

ポリマー供給 N6 と共重合 PET を別々に計量し、別々に混練機に供給した。

温度  $260^\circ\text{C}$

20 ベント 2 箇所

そして、このポリマーアロイを  $270^\circ\text{C}$  の溶融部 2 で溶融し、紡糸温度  $275^\circ\text{C}$  のスピニングブロックに導いた。そして、限界濾過径  $15 \mu\text{m}$  の金属不織布でポリマーアロイ溶融体を濾過した後、溶融紡糸した (図 28)。このとき、溶融部 2 から吐出までの滞留時間は  $10$  分間であった。吐出孔径  $0.3 \text{ mm}$ 、吐出孔長  $0.65 \text{ mm}$  の口金を用い、単孔あたりの吐出量は  $2.1 \text{ g/分}$ 、ポリマーアロイの口金吐出線速度は  $28 \text{ m/分}$  であった。また、口金下面から冷却開始点 (チムニー 5 の上端部) までの距離は  $9 \text{ cm}$  であった。吐出された糸条は  $20^\circ\text{C}$  の冷却風で  $1 \text{ m}$  にわたって冷却固化され、口金 4 から  $1.8 \text{ m}$  下方に設置した給油ガイド 7 で給油された後、非加熱の第 1 引き取りローラー 8 および第 2 引き取りローラ

ー9を介して3800m/分で巻き取られた。

このときの紡糸性は良好であり、口金直下で吐出ポリマーが膨れるバラス現象や、曳糸性不足による断糸等は発生せず、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。また、ナイロンで問題となる巻き取りパッケージの経時膨潤による

また、このポリマーアロイ未延伸糸は強度2.6cN/dtex、伸度138%、U%0.9%の優れた物性を示した。これに図29の装置を用い延伸仮撚加工を施し、仮撚方向SおよびZのポリマーアロイ仮撚糸を得た。このとき、延伸倍率は1.5倍、ヒーター13温度は165℃、仮撚回転子15としてウレタンディスクの3軸外接型摩擦仮撚装置を用い、ディスク表面速度/加工糸速度の比(D/Y比)は1.65とした。加工性は良好で、断糸やローラー、仮撚回転子への巻き付きは見られなかった。

得られた87dtex、24フィラメントの仮撚り加工糸は、強度2.7cN/dtex、伸度21%、熱収縮率8%、U%1.0%、CR38%の優れた物性を示し(表2)、未解撚部分もなく撓縮の品位も良好であった。

得られたポリマーアロイ撓縮糸の単繊維についての横断面をTEMで観察したところ、N6が海(濃い部分)、共重合PETが島(薄い部分)の海島構造を示し(図3)、島の平均直径は25nmであり、共重合PETがナノサイズで均一に分散したポリマーアロイ繊維が得られた。

直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比は0.9%であった。ここで、島全体に対する面積比とは島成分の面積の総和に対する比率のことを言い、粗大な凝集ポリマーの目安となるものである。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造を形成していることが分かった(図4)。なお、溶融混練したポリマーアロイチップの断面TEM写真を図5に示すが、島ポリマーが粒径20~30nmまで超微分散化しており、繊維横断面での島ポリマー直径(図3)と同等であった。口金吐出から延伸仮撚を通じてポリマーは200倍程度に引き延ばされ、本来、繊維横断面中では島ポリマー直径はポリマーアロイ中に比べ1/14以下になるはずであるが、原料であるチップと繊維横断面での島ポリマー直径がほぼ同じであるということは、ポ

リマーアロイの溶融から口金吐出されるまでに島ポリマーが再凝集したことを示しており、これを抑制しながら島ポリマーをナノサイズで均一に分散させるためには本実施例のように紡糸条件を適切に選ぶことが重要であることがわかる。

そして、仮撚方向SおよびZのポリマーアロイ仮撚糸を引き揃え、これを20 Gの丸編みに製編し、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液（95℃、浴比1：50）で1時間処理することにより、ポリマーアロイ仮撚糸から共重合PETの99%以上を溶解除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる嵩高度63 cm<sup>3</sup>/gの繊維製品を得た。

このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編み編地に染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れ、染色斑もなかった。さらにこれの吸湿率（ΔMR）を測定したところ、5.6%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。

このN6ナノポーラスファイバーを丸編みから引き出し、繊維側面をSEMにより観察したところ、倍率2000倍程度では繊維表面に凹凸は見られず、きれいな表面形態であった。また、このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した（図1）ところ、直径20～30 nm程度の細孔の存在が確認できた。この細孔の平均値は25 nmであり、直径が50 nm以上の大きな細孔は皆無であった。

また、図1から明らかなように、これは独立孔を有するものであった。さらに、この力学特性を測定したところ、強度2.0 cN/dtex、伸度25%であり、繊維製品として十分な力学特性を示した。また、これは可逆的な水膨潤性を示し、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを180℃で1分間セットしたものから抜き出した糸の糸長手方向の膨潤率は7.3%であった。N6ナノポーラスファイバーの物性は表1に示した。

## 実施例2

N6と共重合PETブレンド比を95重量%/5重量%とし実施例1と同様に溶融混練を行った。そして、単孔あたりの吐出量、口金孔数を変更して実施例1と同様に溶融紡糸、延伸仮撚り加工を行い、90 dtex、34フィラメントのポリマーアロイ撚縮糸を得た。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。

得られた高配向未延伸糸は、強度  $2.7 \text{ cN/dtex}$ 、 $U\%0.8\%$ と優れたものであった。また、延伸仮撚り加工工程での糸切れも無く、加工性も良好であった。さらに、CR値は45%と大きな嵩高性を示しただけでなく、未解撚も無く捲縮品位にも優れたものであった。得られたポリマーアロイ捲縮糸の繊維横断面をTEMで観察した結果、海島構造を示し、島の平均直径は20nmであり、共重合PETがナノサイズで均一分散したポリマーアロイ繊維が得られた。直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維横断面観察より島ポリマーは筋状構造であることがわかった。なお、仮撚り加工糸の物性は表2に示した。

このポリマーアロイ捲縮糸に300T/mの甘撚りを施し、経糸および緯糸に用いて平織物を作製し、実施例1と同様にアルカリ処理により共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる織物を得た。

このN6ナノポーラスファイバーからなる織物に染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れ、染色斑もなかった。この織物からN6ナノポーラスファイバーを抜き出し、繊維横断面をTEMで観察した結果、島ポリマーが抜けた跡は平均直径25nmの独立孔となっており、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。N6ナノポーラスファイバーは表1に示すように優れた物性であった。

### 実施例3

N6と共重合PETブレンド比を90重量%/10重量%とし実施例1と同様に熔融混練を行った。そして、単孔あたりの吐出量、口金孔数を変更して実施例1と同様に熔融紡糸、延伸仮撚り加工を行い、 $9.0 \text{ dtex}$ 、34フィラメントのポリマーアロイ捲縮糸を得た。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。得られた高配向未延伸糸は、強度  $2.7 \text{ cN/dtex}$ 、 $U\%0.8\%$ と優れたものであった。また、延伸仮撚り加工工程での糸切れもなく、加工性も良好であった。さらに、CR値は40%と大きな嵩高性を示しただけでなく、未解撚部分もなく捲縮品位にも優れたものであった。

得られたポリマーアロイ捲縮糸の繊維横断面をTEMで観察した結果、海島構造を示し、島の平均直径は25nmであり、共重合PETがナノサイズで均一分



散したポリマーアロイ繊維が得られた。直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維横断面観察より島ポリマーは筋状構造であることがわかった。なお、仮撚り加工系の物性は表2に示した。

5 このポリマーアロイ捲縮系に300T/mの甘撚りを施し、経系および緯系に用いて平織物を作製し、実施例1と同様にアルカリ処理により共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる織物を得た。このN6ナノポーラスファイバーからなる織物に染色を施し発色性評価を行なったが、発色性に優れ、染色斑もなかった。この織物からN6ナノポーラスファイバーを抜き出し、繊維横断面をTEMで観察した結果、島ポリマーが抜けた跡は直径20nm以下の独立孔となっており、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。N6ナノポーラスファイバーは表1に示すように優れた物性であった

#### 実施例4

15 N6と共重合PETブレンド比を50重量%/50重量%とし、実施例1と同様に熔融混練を行った。そして、単孔あたりの吐出量、口金孔数を変更して実施例1と同様に熔融紡糸、延伸仮撚り加工を行い、150dtex、34フィラメントのポリマーアロイ捲縮系を得た。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。

20 得られた高配向未延伸糸は、強度2.5cN/dtex、U%1.0%と優れたものであった。また、延伸仮撚り加工工程での糸切れもなく、加工性も良好であった。さらに、未解撚も無く捲縮品位にも優れたものであった。得られたポリマーアロイ捲縮系の繊維横断面をTEMで観察結果を図6に示すが、共重合PETは直径10~20nmの島が数珠状に連なって存在しており、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維横断面観察より島ポリマーは筋状構造であることがわかった。なお、仮撚り加工系の物性は表2に示した。

25 このポリマーアロイ捲縮系に300T/mの甘撚りを施し、経系および緯系に用いて平織物を作製し、実施例1と同様にアルカリ処理により共重合PETの9

9%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる織物を得た。このN6  
ナノポーラスファイバーからなる織物に染色を施し発色性評価を行ったが、発色  
性に優れ、染色斑もなかった。この織物からN6ナノポーラスファイバーを抜き  
出し、繊維横断面をTEMで観察した結果、島ポリマーが抜けた跡は平均直径2  
5nmの独立孔となっており、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった  
(図7)。N6ナノポーラスファイバーは表1に示すように優れた物性であった。

#### 実施例5

N6と共重合PETの溶融粘度比を0.9、またN6のアミン末端基量を6.  
 $5 \times 10^{-3}$ mol当量/gとして実施例1と同様に溶融混練、溶融紡糸、延伸仮  
撚り加工を行った。このとき、ポリマーアロイ中でのN6のアミン末端基量が多  
い( $6.2 \times 10^{-3}$ mol当量/g)ため、24時間の連続紡糸で糸切れが2回  
と問題になるほどではないが、実施例1に比べると紡糸性がやや悪化し、得られ  
た高配向未延伸糸のU%も2%とやや糸斑が大きくなった。なお、高配向未延伸  
糸の強度は2.5cN/dtexであった。また、延伸仮撚り加工工程でやや解  
撚が不安定となり、実施例1に比べるとやや未解撚が散見された。

得られたポリマーアロイ撚縮糸は、いずれも粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、  
直径200nm以上の島は島全体に対し面積比で0.1%以下、直径20nm以  
上の島も面積比で1%以下であり、島ポリマーは筋状構造をしていた。また、C  
R値は32%であったが、実施例1に比べると紡糸の際の糸斑がやや大きかった  
ため、U%が2.2%と撚縮糸の糸斑も大きくなった。なお、仮撚り加工糸の物  
性は表2に示した。

このポリマーアロイ撚縮糸を実施例1と同様に丸編み後、アルカリ処理により  
共重合PETの99%以上を除去し、直径100nm以下の独立孔を有するN6  
ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。このN6ナノポーラスファイバ  
ーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであ  
ったが、やや染色斑が見られた。N6ナノポーラスファイバーは表2に示すよう  
に優れた物性であった。

#### 実施例6

実施例1で作製したポリマーアロイを、実施例1と同様に溶融紡糸した。この

とき、図30に示すように吐出孔上部に直径0.2mmの計量部18を備えた、吐出孔径20が0.5mm、吐出孔長19が1.25mmの口金を用い、単孔あたりの吐出量は2.1g/分、ポリマーアロイの口金吐出線速度は10m/分とした。このときの紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。また、ナイロンで問題となる巻き取りパッケージの経時膨潤によるパッケージ崩れもなく、優れた取り扱い性であった。そして、これに延伸倍率を1.3倍として実施例1と同様に延伸仮撚り加工を施した。

得られた50dtex、12フィラメントの仮撚り加工糸は、強度3.5cN/dtex、伸度29%、熱収縮率8%、CR38%の優れた物性を示した(表2)。また、得られたポリマーアロイ撚縮糸の横断面をTEMで観察したところ、N6が海(濃い部分)、共重合PETが島(薄い部分)の海島構造を示し、島の平均直径は25nmであり、共重合PETがナノサイズで均一分散したポリマーアロイ繊維が得られた。直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造を形成していることがわかった。なお、仮撚り加工糸の物性は表2に示した。

このポリマーアロイ撚縮糸S撚り/Z撚り双糸として丸編みを作製し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液(90℃、浴比1:100)で1時間浸漬することでポリマーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解加工により除去した。その後、水洗し、乾燥した。これによりN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察したところ、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は25nmであった。ここで、濃い部分がN6ポリマー、薄い部分が細孔に相当するが、細孔は独立孔であることがわかった。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し、発色性の評価を行なったが、発色性に優れたものであった。さらにこれの吸湿率( $\Delta M/R$ )を測定したところ、5.6%であり、綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。さらに、これの力学特性を測定したところ、強度2.6cN/dtex、伸度30%であり、繊維製品として十分な力学特性を示した。また、これは可逆的な水

膨潤性を示し、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを180℃で1分間セットしたものから抜き出した系の系長手方向の膨潤率は7%であった。N6ナノポーラスファイバーの物性は表1に示した。

#### 実施例7

5 N6を熔融粘度1260 poise (280℃、剪断速度2432 sec<sup>-1</sup>)、アミン末端基量 $5.0 \times 10^{-5}$  mol当量/gのN6を用い熔融粘度比を0.9して実施例6と同様に熔融混練、熔融紡糸、延伸仮撚りを行なった。このとき、単孔あたりの吐出量、口金孔数を変更し105 dtex、96フィラメント、強度3.8 cN/dtex、伸度29%、熱収縮率8%、CR35%のポリマーアロイ撚縮系を得た(表2)。得られたポリマーアロイ撚縮系の繊維横断面をTEM  
10 Mで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200 nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100 nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造を形成していることがわかった。

15 このポリマーアロイ撚縮系S撚り/Z撚り双糸として実施例1と同様に丸編み後、アルカリ処理により共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、島ポリマーが抜けた跡の細孔の平均直径は20 nmであり、直径が50 nm以上の大きな細孔は皆無であった。これらの細孔は独立孔であった。

20 また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性の評価を行なったが、発色性に優れたものであった。N6ナノポーラスファイバーは表1に示すように優れた物性であった。

表 1

	平均細孔直径 (nm)	面積比 1 (%)	面積比 2 (%)	強 度 (cN/dtex)	$\Delta MR$ (%)	発色性	消臭率 (%)	保水率 (%)
実施例 1	25	0	0	2.0	5.6	◎	60	85
実施例 2	25	0	0	3.8	3.6	◎	45	67
実施例 3	25	0	0	3.0	4.2	◎	52	76
実施例 4	25	0	0	2.0	6.0	◎	62	90
実施例 5	20	0	0	1.8	5.0	○	55	80
実施例 6	25	0	0	2.6	5.6	◎	60	82
実施例 7	20	0	0	3.0	5.5	◎	60	82

平均細孔直径：TEM観察から見積もった平均細孔直径

面積比 1：直径200nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

面積比 2：直径50nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

消臭率：アンモニア消臭率

表 2

	N6ポリマー		面積比 (%)	島平均 直径(nm)	紡糸 性	強 度 (cN/dtex)	CR (%)	U% (%)	熱収縮 率(%)
	NH <sub>2</sub> 濃度 (mol/g)	wt%							
実施例 1	$5.0 \times 10^{-5}$	80	0.1以下	25	○	2.7	38	1.0	8
実施例 2	$5.0 \times 10^{-5}$	95	0.1以下	20	○	4.0	45	0.8	12
実施例 3	$5.0 \times 10^{-5}$	90	0.1以下	25	○	3.5	40	0.9	11
実施例 4	$5.0 \times 10^{-5}$	50	0.1以下	18	○	2.5	35	1.2	8
実施例 5	$6.5 \times 10^{-5}$	80	0.1以下	20	△	2.5	32	2.2	9
実施例 6	$5.0 \times 10^{-5}$	80	0.1以下	25	○	3.5	38	1.5	8
実施例 7	$5.0 \times 10^{-5}$	80	0.1以下	20	○	3.8	35	1.5	8

面積比：直径200nm以上の粗大な凝集ポリマー粒子の島全体に対する面積比

## 実施例 8

実施例 1 で用いた N 6 と共重合 P E T を図 3 1 の装置を用いて、それぞれ 2 7 0 ° C 、 2 9 0 ° C で溶融した後、パック 3 内に設置した静止型混練器 2 1 （東レエンジニアリング社製 “ハイミキサー” 1 0 段）により 1 0 4 万分割して混合した。そして、これを絶対濾過径 2 0  $\mu$  m の金属不織布フィルターで濾過した後、孔径 0 . 3 5 m m の口金孔から吐出した。このとき、紡糸温度は 2 8 0 ° C 、口金 4 からチムニー 5 の上端までの距離は 7 c m とした。これを紡糸速度 9 0 0 m / 分で引き取り、第 2 引き取りローラー 9 を介して巻き取った。2 4 時間の紡糸を行ったが、紡糸での糸切れは皆無であり、良好な紡糸性を示した。これを図 3 2 の装置を用いて延伸・熱処理した。このとき、延伸倍率は 3 . 2 倍、第 1 ホットローラー 2 4 温度は 7 0 ° C 、第 2 ホットローラー 2 5 温度は 1 3 0 ° C とした。延伸・熱処理での糸切れは皆無であり、良好な延伸性を示した。

これにより 5 6 d t e x 、 1 2 フィラメントのポリマーアロイ繊維を得たが、U % は 1 . 5 % であった。また、この繊維横断面を T E M で観察したところ、金属染色により濃く染まった N 6 部分と淡い P E T 部分が特殊な層構造を形成しており、P E T 層部分の厚みは概ね 2 0 n m 程度であった（図 8）。また、この繊維は繊維表層から 1 5 0 n m 程度までは特殊な層構造が崩れ海島構造となっていたが、特殊な層構造部分の面積を見積もったところ、繊維横断面全体に対して 9 8 % であり、繊維断面のほとんどが特殊な層構造を形成していた（図 9）。また、このポリマーアロイ繊維の縦断面を T E M で観察したところ層が筋状になっていた（図 1 0）。なお、ポリマーアロイ繊維の物性は表 4 に示した。

このポリマーアロイ繊維を用いて丸編みを作製したが、製編工程でのトラブルは皆無であり、良好な工程通過性を示した。さらにこの丸編みを 9 5 ° C の 3 % 水酸化ナトリウム水溶液に 1 時間浸漬し、ポリマーアロイ繊維から P E T を完全に除去し、N 6 ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

この丸編みは  $\Delta M R = 5 . 7$  % と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。

このナノポーラスファイバーの繊維横断面を T E M で観察した（図 1 1）ところ、金属染色による濃淡斑が元のポリマーアロイ繊維よりも微細になっていた。ここで、濃い部分は N 6 高密度部分、淡い部分は N 6 低密度部分である。そして、

淡い部分が細孔に相当すると考えられる。これから、細孔の平均直径は10～20nmの間にあると判断した。これから明らかなように直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。また、図11からは細孔が独立孔か連通孔か判別したいが、縦断面観察（図12）では低密度部分が筋状に配列していたことから独立孔と判断した。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。N6ナノポーラスファイバーは表3に示すように優れた物性であった。

#### 実施例9

N6／共重合PETブレンド比を50重量％／50重量％として実施例8と同様に溶融紡糸を行った。紡糸性は良好であり、24時間の紡糸で糸切れはゼロであった。これを実施例8と同様に延伸・熱処理したが、糸切れは皆無であり、良好な延伸性を示した。

得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察結果を図13に示すが、共重合PETは直径10～20nm程度の微細な島が連結した数珠状島として存在しており、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1％以下、直径100nm以上の面積比も1％以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表4に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例8と同様に丸編み後、アルカリ処理により共重合PETの99％以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果を図14に示すが、10～20nm程度の微細な濃淡パターンを示し、直径20nm以下の細孔が観察された。これから、細孔の平均直径は10～20nmの間にあると判断した。また、繊維縦断面観察（図15）からは筋が不明瞭になっていたことから、これらの細孔は互いに連結しあった連通孔を形成していると判断した。このように、ある特定のポリマーの組み合わせ、混練方法、ブレンド率を採用したときにだけ、連通孔を有するナノポーラスファイバーが得られた。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性の評価を行なったが、発色性に優れたものであった。N6ナノポーラスファイバーは表3に示すように優れた物性であった。

#### 実施例10

5 実施例1で得たポリマーアロイチップを用い、吐出量と口金孔数を変更し、紡糸速度を900m/分として実施例1と同様に熔融紡糸を行なった。このときの熔融部2から吐出までの滞留時間は12分間であった。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。また、ナイロンで問題となる巻き取りパッケージの経時膨潤によるパッケージ崩れもなく、優れた取り扱い性であった。そして、これを実施例8と同様に延伸倍率3.2倍、第1ホットローラー24の温度を70℃、第2ホットローラー25の温度を130℃として延伸熱処理した(図32)。

10 得られたポリマーアロイ繊維は70dtex、34フィラメント、強度3.7cN/dtex、伸度47%、U%=1.2%、熱収縮率11%の優れた特性を示した。

15 また、得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、N6が海(濃い部分)、共重合PETが島(薄い部分)の海島型構造を示し(図16)、島の平均直径は38nmであり、共重合PETが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られ、直径200nm以上の島は島全体に対して面積比で1.2%であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった(図17)。ポリマーアロイ繊維の物性は表4に示した。

20 ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて丸編みを作製し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液(90℃、浴比1:100)で1時間浸漬することでポリマーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解除去した。その後、水洗し、乾燥した。

25 このN6ナノポーラスファイバーを光学顕微鏡で繊維側面観察を行ったところ、アルカリ処理前の繊維に比べ繊維径が若干減少しており、島ポリマーを除去することによって繊維半径方向に収縮が起こっていることがわかった。

次に、これの繊維側面をSEMにより観察したところ、倍率2000倍程度で



は繊維表面に凹凸は見られずきれいな表面形態であった。また、このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した（図18）ところ、金属染色による濃淡斑が元のポリマーアロイ繊維（図16）よりも微細になっていた。ここで、濃い部分はN6高密度部分、淡い部分はN6低密度部分である。そして、淡い部分が細孔に相当すると考えられる。すなわち、島ポリマー除去により細孔サイズは元の島ポリマーよりも微細化し、細孔の平均直径は10～20nmの範囲にあると判断されるものであり、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であった。図18（繊維横断面）および図19（繊維縦断面）の濃淡パターンから、これらの細孔は独立孔であると判断した。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。さらにこれの吸湿率（ $\Delta MR$ ）を測定したところ、6%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。また、このN6ナノポーラスファイバーの力学特性を測定したところ、強度2.0cN/dtex、伸度70%であり、繊維製品として十分な力学特性を示した。N6ナノポーラスファイバーの物性は表3に示した。

#### 実施例11

N6と共重合PETのブレンド比を40重量%/60重量%として、実施例1と同様に熔融混練を行いマスターペレットを作製した。このペレット1個の平均重量は3mg、アミン末端基量はN6重量ベースで $3.5 \times 10^{-6}$ mol当量/gであった。

このマスターペレットと熔融混練に用いたN6バージンペレット（ペレット1個の平均重量は3mg）を独立のホッパー1に仕込み、計量部28で独立に計量してブレンド槽29（容量7kg）に供給した（図33）。このとき、マスターペレットとN6バージンペレットのブレンド比は重量で1/3とし、ブレンド槽壁面へのペレット付着を防止するため静電防止剤（三洋化成工業（株）社製 エマルミン40）を20ppmを含有させた。そして、このブレンド槽でペレット同士が攪拌された後、二軸押出混練機30に供給され、熔融混練され共重合PETのブレンド比が15重量%のポリマーアロイとされた。このとき、混練部長さをスクリー有効長さの33%、混練温度は260℃とした。その後、実施例1

と同様に溶融紡糸を行い、高配向未延伸糸を得た。このときの紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。また、ナイロンで問題となる巻き取りパッケージの経時膨潤によるパッケージ崩れもなく、優れた取り扱い性であった。また、このポリマーアロイ未延伸糸は強度  $2.5 \text{ cN/dtex}$ 、伸度 130%、 $U\%$  1.4% の優れた物性を示した。これを、実施例 8 と同様に、  
5 延伸倍率 1.5 倍、第 1 ホットローラー 24 温度 90℃、第 2 ホットローラー 25 温度 130℃ で延伸熱処理した。このポリマーアロイ繊維は  $87 \text{ dtex}$ 、24 フィラメント、強度  $3.2 \text{ cN/dtex}$ 、伸度 33%、熱収縮率 8%、 $U\%$  1.6% の優れた物性を示した（表 4）。得られたポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、N6 が海（濃い部分）、共重合 PET が島（薄い部分）の海島構造を示し、島の平均直径は 45 nm であり、共重合 PET が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。直径が 200 nm 以上の島の島全体に対する面積比は 1.6% であった。また、繊維縦断面 TEM 観察から島は筋状構造を形成していることがわかった。

そして、これを 20 G の丸編みに製編し、3 重量%の水酸化ナトリウム水溶液（95℃、浴比 1:50）で 1 時間処理することにより、ポリマーアロイ繊維から共重合 PET の 99% 以上を溶解除去した。

この N6 ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたが、やや染色斑が見られた。さらにこれの吸湿率（ $\Delta M/R$ ）を測定したところ、5.0% と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。

この N6 ナノポーラスファイバーの繊維横断面を TEM で観察したところ、直径 20~50 nm 程度の独立孔の存在が確認できた。この細孔の平均直径は 30 nm であり、直径が 50 nm 以上の大きな細孔は面積比で 1.0% であった。さらに、これの力学特性を測定したところ、強度  $2.0 \text{ cN/dtex}$ 、伸度 25% であり、繊維製品として十分な力学特性を示した。N6 ナノポーラスファイバーの物性は表 3 に示した。

## 実施例 12

実施例 1 で溶融混練に用いた N6 と共重合 PET を独立のホッパー 1 に仕込み、計量部 28 で独立に計量してブレンド槽 29（容量 7 kg）に供給した（図 3

3)。このとき、N6と共重合PETのブレンド比は85重量%/15重量%とし、ブレンド槽壁面へのペレット付着を防止するため静電防止剤（三洋化成工業（株）社製 エマルミン40）を20ppmを含有させた。そして、このブレンド槽でペレット同士を攪拌した後、二軸押出混練機30に供給し、ポリマーアロイとした。このとき、混練部長さをスクリー有効長の33%、混練温度は260℃とした。その後、実施例1と同様に熔融紡糸を行い、高配向未延伸糸を得た。24時間の連続紡糸の間の糸切れは1回であった。また、ナイロンで問題となる巻き取りパッケージの経時膨潤によるパッケージ崩れもなく、優れた取り扱い性であった。また、このポリマーアロイ未延伸糸は強度2.4cN/dtex、伸度125%、U%1.6%の優れた物性を示した。これを、実施例1と同様に延伸仮撚りしたが、実施例1に比べるとやや解撚が不安定となった。得られた87dtex、2.4フィラメントの仮撚り加工糸は強度2.4cN/dtex、伸度21%、熱収縮率9%、U%2.2%、CR30%であり、問題となるほどではないが実施例1に比べるとやや未解撚が散見されるものであった（表4）。得られたポリマーアロイ撚縮糸の横断面をTEMで観察したところ、N6が海（濃い部分）、共重合PETが島（薄い部分）の海島構造を示し、島の平均直径は52nmであり、共重合PETが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は2.0%であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造を形成していることがわかった。

そして、これを20Gの丸編みに製編し、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液（95℃、浴比1:50）で1時間処理することにより、ポリマーアロイ仮撚糸から共重合PETの99%以上を溶解除去した。

このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたが、やや染色斑が見られた。さらにこれの吸湿率（ $\Delta M/R$ ）を測定したところ、5.0%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察したところ、直径20~50nm程度の独立孔の存在が確認できた。この細孔の平均値は35nmであり、直径が50nm以上の大きな細孔は面積比で1.6%であった。さらに、これの力学特性を測定したところ、強度1.8cN/dtex、伸度25%

であり、繊維製品として十分な力学特性を示した。N6ナノポーラスファイバーの物性は表3に示した。

### 実施例13

実施例10と同様に熔融紡糸を行い、図34の装置を用いて紡糸直接延伸を行った。このとき、単孔あたりの吐出量と口金孔数を変更し、第1ホットローラー31の周速2000m/分、温度40℃、第2ホットローラー32の周速4500m/分、温度150℃として55dtex、12フィラメント、強度4.4cN/dtex、伸度37%、U%1.2%、熱収縮率1.2%のポリマーアロイ繊維を得た。紡糸性は良好であり、24時間の紡糸で糸切れはゼロであった。得られたポリマーアロイ繊維は、いずれも粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径200nm以上の島は島全体に対し面積比で0.1%以下、直径100nm以上の島も面積比で1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表4に示すとおり優れたものであった。

これらのポリマーアロイ繊維を実施例10と同様に丸編み後、アルカリ処理により共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察したところ、金属染色による濃淡斑が元のポリマーアロイ繊維よりも微細になり、島ポリマー除去により細孔サイズは元の島ポリマーよりも微細化し、細孔の平均直径は10~20nmの範囲にあると判断されるものであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。TEM観察からこれの細孔は独立孔であると判断した。また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施して発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。N6ナノポーラスファイバーは表3に示すように優れた物性であった。

### 比較例1

混練方法を二軸押出混練機ではなく単純なチップブレンド（ドライブレンド）として図28の装置を用い、実施例1と同様に熔融紡糸を行った。紡糸中のポリマーの吐出が安定せず、紡糸性は劣悪であり紡糸中に糸切れが頻発し、安定して

糸を巻き取ることができなかった。このため、紡糸速度を900m/分としたが、やはり安定して糸を巻き取ることができなかった。しかし、わずかに得た未延伸糸を用いて、延伸倍率3.2倍、第1ホットローラー24温度を70℃、第2ホットローラー25温度を130℃として延伸熱処理し、ポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ブレンド斑が大きく、粗大な凝集ポリマー粒子が散見され、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は10%であった(表4)。これを用いて丸編みを作製し、実施例6と同様にアルカリ処理を施しN6多孔繊維を得たが、直径200nm以上の粗大細孔の面積比が2.0%と大きいため、散乱光が多く白っぽいものであり、発色性に劣るものであった(表3)。

なお、ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて回転子15をスピナーピン、ヒーター13温度を165℃、延伸倍率を1.01倍として仮撚り加工を施したが、解撚が安定せず糸切れが多発した。わずかに得られた仮撚り加工糸は未解撚が極端に多く品位が劣悪であった。

#### 比較例2

混練部長をスクリュウ有効長の10%として実施例1と同様に熔融混練を施し、ポリマーアロイチップを得、TEM観察により共重合PETの分散状態を調べたところ、分散径30nm程度のももあるが、分散径が100nm以上のものも多数有り、不均一な分散となった(図20)。円換算直径100nm以上の粗大な分散ポリマーの面積比はペレット横断面における分散ポリマー全体に対して50%以上であった。

このポリマーアロイペレットを用いて実施例1と同様に熔融紡糸したが、紡糸性は劣悪であり紡糸中に糸切れが頻発し、安定して糸を巻き取ることができなかった。このため、紡糸速度を900m/分としたが、やはり安定して糸を巻き取ることができなかった。しかし、わずかに得た未延伸糸を用いて、比較例1と同様に延伸熱処理し、ポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ブレンド斑が大きく、粗大な凝集ポリマー粒子が散見され、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は8%であった(表4)。これを用いて丸編みを作製し、比較例1と同様にアルカリ処理を施

し N 6 多孔繊維を得たが、直径 2 0 0 n m 以上の粗大細孔の面積比が 1 . 9 % と大きいため、散乱光が多く白っぽいものであり、発色性に劣るものであった（表 3）。

5      なお、ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて比較例 1 と同様に仮撚り加工を施したが、解撚が安定せず糸切れが多発した。わずかに得られた仮撚り加工糸は未解撚が極端に多く品位が劣悪であった。

10

15

20

25

表 3

	平均細孔直径 (nm)	面積比 1 (%)	面積比 2 (%)	強 度 (cN/dtex)	ΔMR (%)	発色性	消臭率 (%)	保水率 (%)
実施例 8	20 以下	0	0	2.1	5.7	◎	60	83
実施例 9	20 以下	0	0	2.0	3.6	◎	62	84
実施例 10	20 以下	0	0	2.0	6.0	◎	60	83
実施例 11	30	0	1.0	2.0	5.0	○	58	80
実施例 12	35	0	1.6	1.8	5.0	○	55	80
実施例 13	20 以下	0	0	3.4	5.8	◎	60	80
比較例 1	—	2.0	—	1.3	4.3	×	—	—
比較例 2	—	1.9	—	1.3	4.2	×	—	—

平均細孔直径：TEM観察から見積もった平均細孔直径

面積比 1：直径200nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

面積比 2：直径50nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

消臭率：アンモニア消臭率

表 4

	混練方法	面積比 (%)	島平均 直径(nm)	紡糸 性	強 度 (cN/dtex)	U% (%)	熱収縮 率(%)
実施例 8	静止	0.1以下	20(厚)	○	3.5	1.5	12
実施例 9	静止	0.1以下	15	○	3.2	1.5	12
実施例 10	EXT	1.2	38	○	3.7	1.2	11
実施例 11	ブレット槽→EXT	1.6	45	○	3.2	1.6	8
実施例 12	ブレット槽→EXT	2.0	52	△	2.4	2.2	9
実施例 13	EXT	0.1以下	26	○	4.4	1.2	12
比較例 1	チップブレット	10	130	×	2.8	8.2	11
比較例 2	EXT	8	120	×	2.8	8.0	11

面積比：直径200nm以上の粗大な凝集ポリマー粒子の島全体に対する面積比

静止：静止混練器（104万分割）

EXT：二軸押出混練機

ブレット槽→EXT：ブレット槽で少量チップブレットした後、二軸押出混練機

チップブレット：ペレット状態でのドライブレンド

## 実施例 14

N6を熔融粘度を1540 poise (280℃、剪断速度2432 sec<sup>-1</sup>)  
1) でアミン末端基量が5.0 × 10<sup>-6</sup> mol 当量/gの高粘度のN6を用い、N  
6と共重合PETの熔融粘度比を1.1として実施例10と同様に熔融混練、溶  
融紡糸、延伸・熱処理を行った。このとき、単孔あたりの吐出量、口金孔数を変  
5 更し105 dtex、96フィラメントのポリマーアロイ繊維を得た。紡糸性は  
いずれも良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。得られ  
たポリマーアロイ繊維は、いずれも粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径20  
0 nm以上の島は島全体に対し面積比で0.1%以下、直径100 nm以上の島  
も面積比で1%以下であった。また、糸物性は表6に示すとおり優れたものであ  
10 った。また、繊維縦断面のTEM観察から、島は筋状構造をしていることがわか  
った。

これらのポリマーアロイ繊維を実施例10と同様に丸編み後、アルカリ処理に  
より共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる  
丸編みを得た。

このN6ナノポーラスファイバーを光学顕微鏡、SEMで観察したところ実施  
例10同様に島ポリマー除去により繊維半径方向に収縮が起こり、倍率2000  
倍程度では繊維表面に凹凸は見られずきれいな表面形態であった。また、このN  
6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察したところ、金属染色に  
よる濃淡斑が元のポリマーアロイ繊維よりも微細になり、島ポリマー除去により  
20 細孔サイズは元の島ポリマーよりも微細化し、細孔の平均直径は10~20 nm  
の範囲にあると判断されるものであり、直径が50 nm以上の大きな細孔は皆無  
であった。また、細孔は独立孔であった。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評  
価を行なったが、発色性に優れたものであった。N6ナノポーラスファイバーは  
25 表5に示すように優れた物性であった。

## 実施例 15

実施例10で用いたN6(50重量%)と5-ナトリウムスルホイソフタル酸  
を12 mol%、イソフタル酸を26 mol%共重合したPET(50重量%)



とを2軸押し出し混練機で245℃で混練し、ポリマーアロイチップを得た。このポリマーアロイを紡糸温度250℃で熔融し、口金孔径0.6mmとし、単孔あたりの吐出量を変更して実施例3と同様に熔融紡糸を行い、紡糸速度800m/minで未延伸糸を巻き取った。これを延伸倍率3.4倍、第1ホットローラー24温度90℃、第2ホットローラー25温度130℃で延伸熱処理した。これにより、85dtex、36フィラメントのポリマーアロイ糸を得た。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察結果を図21に示すが、共重合PETは短軸10~30nm、長軸50~100nm程度の層状の島として存在しており、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表6に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例10と同様に丸編み後、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1:50）で1時間処理することにより、共重合PETの99%以上を溶解除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。このとき、顕著な繊維の半径方向への収縮が観察された（半径収縮率は約22%、横断面積収縮率は約40%）。この溶解除去後のナイロン6糸の繊維側面をSEMで観察（2000倍）したが、共重合PETが抜けた跡である、いわゆる筋状溝やボイドは観察できなかった。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果を図22に示すが、細孔の平均直径は10~20nmの範囲にあると判断されるものであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。これらの細孔は互いに連結し連通孔を形成していると判断した。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。さらに、N6ナノポーラスファイバーの水による膨潤性を測定したところ、糸長手方向の膨潤率は11.1%と大きな値を示した。また、3回目の測定でも糸長手方向の膨潤率の低下はほとんど無く、可逆性・耐久性とも充分であった。また、この丸編みを160℃で10分

間熱処理後、N 6 ナノポーラスファイバーの水による膨潤性を再度測定したところ、系長手方向の膨潤率は7.3%と熱処理前に比べると膨潤率は低下したが、なお通常N 6 繊維の3%に比べるとはるかに大きな値であった。このことは熱処理により系長手方向の膨潤率を制御できることを示しており、布帛設計しやすいというメリットとなる。N 6 ナノポーラスファイバーは表5に示すように優れた物性であった。

#### 実施例 1 6

共重合PETをイソフタル酸を7mol%、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物を4mol%共重合したPET（融点225℃、0.05重量%の酸化チタンを含有）として、N 6 と共重合PETの重量比を50重量%/50重量%、口金孔径を0.7mmとして実施例10と同様にして熔融紡糸、延伸・熱処理を行った。問題となるほどではないが実施例10に比べると紡糸が不安定化し、24時間の連続紡糸の間の糸切れは2回であった。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察結果を図23に示すが、粗大な凝集ポリマー粒子はわずかであったが、島の平均直径が143nm、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は5%であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。糸物性は表6に示した。

このポリマーアロイ繊維を実施例10と同様に丸編み後、アルカリ処理により共重合PETの99%以上を除去し、N 6 ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN 6 ナノポーラスファイバーを光学顕微鏡で観察したところ実施例10同様に島ポリマー除去により繊維半径方向に収縮が見られた。また、このN 6 ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果を図24に示すが、島ポリマーが抜けた跡が潰れ幅10~30nm、長さ100nm程度の細孔となっており、直径が50~100nmの大きな細孔も散見された。しかし、直径200nm以上の粗大細孔の面積比は0.5%であった。これの発色性評価を行ったが、実施例10に比べると発色性に劣るものの衣料用として使用可能なレベルであった。なお、これの細孔は独立孔であった。

#### 実施例 1 7

共重合PETの代わりにポリアルキレンオキサイド誘導体の熱水可溶性ポリマーである第一工業製薬株式会社製“パオゲンPP-15”とし、240℃で実施例1と同様に熔融混練した。得られたポリマーアロイチップの $b^*$ 値は4.5であった。そして、単孔あたりの吐出量と口金孔数を変更、紡糸速度を4000m/分、延伸倍率を1.2倍として、実施例10と同様に熔融紡糸、延伸・熱処理を行い55dtex、68フィラメントのポリマーアロイ繊維を得た。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は1.3%であった。また、島ポリマーは筋状に分散していた。糸物性は表6に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例10と同様に丸編み後、100℃の熱水で1時間処理することにより熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN6ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、細孔は独立孔であり、その平均直径は30nmであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。なお、これの細孔は独立孔であった。

また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。N6ナノポーラスファイバーは表5に示すように優れた物性であった。

#### 実施例18

共重合PETの代わりに重量平均分子量15万、熔融粘度857poise (240℃、2432sec<sup>-1</sup>)、融点170℃のポリL乳酸(光学純度99.5%以上)を用い混練温度を220℃として実施例1と同様に熔融混練した。なお、ポリ乳酸の重量平均分子量は以下のようにして求めた。試料のクロロホルム溶液にTHF(テトラヒドロフラン)を混合し測定溶液とした。これをWaters社製ゲルパーミテーションクロマトグラフィー(GPC)Waters2690を用いて25℃で測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。なお、実施例1で用いたN6の240℃、2432sec<sup>-1</sup>)での熔融粘度は570poiseであった。そ

して、単孔あたりの吐出量と口金孔数を変更、紡糸速度を3500m/分として、  
実施例1と同様に熔融紡糸を行い105dtex、36フィラメント、強度3.  
1cN/dtex、伸度107%、U%1.2%の高配向未延伸糸を得た。紡糸  
性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。これに延伸  
5 倍率を1.4倍として実施例1と同様に延伸仮撚り加工を施し、76dtex、  
36フィラメント、強度4.0cN/dtex、伸度29%、U%1.3%、CR35%の仮撚り加工糸を得た。この時、ポリL乳酸の融点を考慮し、ヒーター  
温度を160℃としたため、未解撚がほとんど無い品位にも優れた仮撚り加工糸  
が得られ、延伸仮撚りでの工程通過性も良好であった。得られたポリマーアロイ  
10 捲縮糸の繊維横断面をTEMで観察結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直  
径が200nm以上の島ポリマーの島成分全体に対する面積比は0.1%以下、  
島ポリマーの平均直径は80nmであった。また、糸物性は表1に示すとおり優  
れたものであった。

このポリマーアロイ捲縮糸を実施例1と同様に丸編み後、アルカリ処理するこ  
とによりポリL乳酸の99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからな  
15 る丸編みを得た。また、このN6ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色  
を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。

この丸編みからN6ナノポーラスファイバーを引き出し、繊維横断面をTEM  
で観察した結果、島ポリマーが抜けた跡は直径30nm程度の細孔となっており、  
直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。また、得られたナノポーラス  
20 ファイバーの強度は実施例1に比べても高いものであった。これは、実施例1で  
用いた共重合PETに含まれるスルホン酸基が疑似架橋構造を生成し、N6の織  
維構造形成を阻害する傾向があるのに対し、PLAはそのような悪影響が少ない  
ためと考えられる。

### 比較例3

25 相対粘度2.8、熔融粘度1260poise(280℃、剪断速度2432  
sec<sup>-1</sup>) N6を50重量%と5-ナトリウムスルホイソフタル酸を2.5mo  
l%、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物3.5mol%共重合したポ  
リエチレンテレフタレート50重量%を単純にチップブレンドした後、290

℃で溶融し、孔径0.6mmの丸孔口金から吐出し、図28の装置を用い、紡糸速度1200m/分で溶融紡糸を行った。しかし、紡糸中のポリマーの吐出が安定せず、紡糸性は劣悪であり紡糸中に糸切れが頻発し、安定して糸を巻き取ることができなかった。わずかに得た未延伸糸を用いて120℃の熱プレートを用い  
5 延伸倍率2.7倍で延伸した。これにより、85 d t e x、24フィラメントのポリマーアロイ繊維を得た。この横断面をTEMで観察したところ、ブレンド斑が大きく、粗大な凝集ポリマー粒子が散見され、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は10%であった。

そして、アルカリ処理により、これから共重合PETの99%以上を溶解除去した。このときに繊維径はほとんど変化しなかった。この発色性評価を行った  
10 が、直径200nm以上の粗大細孔の面積比が5.0%と大きいため、散乱光が多く白っぽいものであり、発色性に劣るものであった。

#### 比較例4

比較例3で用いたN6を70重量%、極限粘度0.60の5-ナトリウムスル  
15 ホイソフタル酸を4.5mol%、分子量4000のポリエチレングリコールを8.5重量%共重合したポリエチレンテレフタレートと30重量%を単純にチップブレンドして280℃で溶融し、孔径0.6mmの丸孔口金から吐出し、図28の装置を用い、紡糸速度1000m/分で溶融紡糸を行った。しかし、紡糸中のポリマーの吐出が安定せず、紡糸性は劣悪であり紡糸中に糸切れが頻発し、安定して糸を巻き取ることができなかった。わずかに得た未延伸糸を用いて延伸倍  
20 率3.35倍、第1ホットローラー24温度90℃、第2ホットローラー25温度130℃で延伸・熱処理した。これにより、85 d t e x、24フィラメントのポリマーアロイ繊維を得た。この横断面をTEMで観察したところ、ブレンド斑が大きく、粗大な凝集ポリマー粒子が散見され、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は8%であった。

そして、アルカリ処理により、これから共重合PETの90%以上を溶解除去した。このときに繊維径はほとんど変化しなかった。この発色性評価を行った  
25 が、直径200nm以上の粗大細孔の面積比が2.4%と大きいため、散乱光が多く白っぽいものであり、発色性に劣るものであった。

## 比較例 5

比較例 3 で用いた N 6 を 7 7 重量%、ホモ P E T を 2 0 重量%、相溶化剤としてブロックポリエーテルポリアミド（ポリエチレングリコール部分 4 5 重量% + ポリ-ε-カプロラクタム部分 5 5 重量%）を 3 重量%を単純にチップブレンドして図 2 8 の装置を用い、実施例 1 と同様に熔融紡糸を行った。しかし、紡糸中のポリマーの吐出が安定せず、紡糸性は劣悪であり紡糸中に糸切れが頻発し、安定して糸を巻き取ることができなかった。わずかに得た未延伸糸を用いて実施例 1 と同様に延伸・熱処理した。これにより、7 7 d t e x、2 4 フィラメントのポリマーアロイ繊維を得た。この横断面を T E M で観察したところ、ブレンド斑が大きく、粗大な凝集ポリマー粒子が散見され、直径が 2 0 0 n m 以上の島の島全体に対する面積比は 1 4 % であった。

そして、アルカリ処理により、P E T の 9 9 % 以上を溶解除去した。このときに、実施例 1 0 とは異なり繊維径はほとんど変化しなかった。この発色性評価を行ったが、直径 2 0 0 n m 以上の粗大細孔の面積比が 4 . 6 % と大きいため、散乱光が多く白っぽいものであり、発色性に劣るものであった。

## 比較例 6

N 6 / 共重合 P E T ブレンド比を 2 5 重量% / 7 5 重量% として比較例 4 と同様に熔融紡糸を行った。しかし、紡糸中のポリマーの吐出が安定せず、紡糸性は劣悪であり紡糸中に糸切れが頻発し、安定して糸を巻き取ることができなかった。わずかに得た未延伸糸を用いて 1 2 0 °C の熱プレートを用い延伸倍率 2 . 7 倍で延伸した。これにより、8 5 d t e x、2 4 フィラメントのポリマーアロイ繊維を得た。この横断面を T E M で観察したところ、比較例 4 とは異なりアルカリ難溶解性の N 6 が島、アルカリ易溶解性の共重合 P E T が海を形成していた。また、ブレンド斑が大きく、粗大な凝集ポリマー粒子が散見され、直径が 2 0 0 n m 以上の島の島全体に対する面積比は 1 0 % であった。

これを実施例 1 0 同様にアルカリ処理を施し、海共重合 P E T を除去したところ、N 6 極細繊維が強固に接着した繊維が得られた。しかし、この繊維は強度を測定することも困難であり、実用的な繊維として取り扱うことは困難であった。

次に、ポリマーアロイ繊維をギ酸で処理し島 N 6 を溶解除去したが、同時に共

重合PETの脆化も著しく、ぼろぼろと崩れやすいものであり、実用的な繊維として扱うことは困難であった。このようにこのポリマーアロイ繊維は実質的に多孔繊維を得ることができず、本発明の目的を達成できないものであった。

#### 比較例 7

5 PETにエチレンナフタレートを全酸成分に対し10mol%共重合した共重合PET（極限粘度0.60）とポリエーテルイミド（ゼネラルエレクトリック社製”ウルテム”-1000）を共重合した共重合PETが70重量%になるように30mmφの二軸押し出し混練機を用い、320℃で混練した。ここで得られたポリマーアロイチップを十分乾燥後、口金孔数6ホール、単孔吐出量0.6  
10 g/分、紡糸温度315℃、紡糸速度500m/分で熔融紡糸した。海ポリマーである共重合PETの融点に比べ紡糸温度が高すぎたため紡糸が不安定化し、12時間の紡糸で10回の糸切れと紡糸性は不良であった。わずかに得られた未延伸糸を用いて、予熱ローラー温度90℃、ホットプレート温度120℃、延伸倍率3.0倍で延伸を行ったが、糸切れが頻発した。ここで得られた延伸糸の強度は1.3cN/dtexと低いものであった。これは、混練温度、紡糸温度がメ  
15 ジャー成分である共重合PETにとって高すぎたため熱分解によるポリマー劣化が発生したためと考えられる。また、これのU%も16%と極度に悪いものであった。

この共重合PETアロイ繊維を経糸及び緯糸に用いて平織りを作成したが、糸切れや毛羽が頻発し、工程通過性が極端に悪く、また品位の悪い織物しか得られ  
20 なかった。そして、この織物を90℃の6重量%NaOH水溶液で2時間処理し海綿状の繊維を得た。しかし、これは強度が0.3cN/dtexと極端に低強度であった。これは、もともと、共重合PETが熱劣化しているのに加え、高濃度のアルカリで長時間処理したために共重合PETがボロボロに崩れてしまったためと考えられる。

25 このように、ポリマーに適した混練、紡糸条件を設定しないと高強度で糸斑の小さな糸が得られず、製糸性も悪化してしまう。また、易溶解性ポリマーと難溶解性ポリマーの溶解度差が小さいとやはり低強度化の要因となる。

以上のように、混練、紡糸、溶解条件をポリマー毎に最適化して初めて実用に

耐えうる繊維が得られるのである。

5

10

15

20

25



表 5

	平均細孔直径 (nm)	粗大細孔 面積比 1 (%)	粗大細孔 面積比 2 (%)	強 度 (cN/dtex)	ΔMR (%)	発色性
実施例 14	20 以下	0	0	2.5	5.8	◎
実施例 15	20 以下	0	0	2.0	4.8	◎
実施例 16	45	0.5	—	2.0	5.1	○
実施例 17	30	0	0	2.0	5.3	◎
実施例 18	30	0	0	3.3	5.0	◎
比較例 3	—	5.0	—	1.4	2.4	×
比較例 4	—	2.4	—	1.3	2.3	×
比較例 5	—	4.6	—	1.3	2.3	×
比較例 6	—	—	—	—	—	—

平均細孔直径：TEM観察から見積もった平均細孔直径

粗大細孔面積比 1：直径200nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

粗大細孔面積比 2：直径50nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

表 6

	海ポリマー		島ポリマー	海／島 粘度比	混練 方法	面積比 (%)	島平均 直径 (nm)	紡糸 性	強 度 (cN/dtex)	U % (%)	熱収縮 率 (%)
	種	wt%									
実施例 14	N 6	80	PET1	1. 1	EXT	0.1以下	18	○	4. 1	1. 2	12
実施例 15	N 6	50	PET2	0. 2	EXT	0.1以下	25	○	3. 1	1. 8	12
実施例 16	N 6	50	PET3	0. 3	EXT	5	143	△	3. 3	2. 5	10
実施例 17	N 6	80	PA0	0. 3	EXT	1. 3	80	○	3. 5	1. 5	12
実施例 18	N 6	80	PLA	0. 7	EXT	0.1以下	80	○	4. 0	1. 3	12
比較例 3	N 6	50	PET4	0. 9	チップ	10	150	x	—	10	—
比較例 4	N 6	70	PET5	0. 9	チップ	8	125	x	—	9. 1	—
比較例 5	N 6	77	PET6	0. 9	チップ	14	80	x	2. 7	9. 3	—
比較例 6	PET4	75	N 6	1. 1	チップ	10	—	x	—	11	—

面積比：直径200nm以上の粗大な凝集ポリマー粒子の島全体に対する面積比

PET1：5-ナトリウムスルホイソフタル酸5mol%共重合PET

PET2：5-ナトリウムスルホイソフタル酸12mol%

+イソフタル酸26mol%共重合PET

PET3：イソフタル酸7mol%

+ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物4mol%共重合PET

PET4：5-ナトリウムスルホイソフタル酸2. 5mol%

+ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物3. 5mol%共重合PET

PET5：5-ナトリウムスルホイソフタル酸4. 5mol%

+PEG4000 8. 5wt%共重合PET

PET6：ホモPET

PA0：ポリアルキレンオキサイド変性物（熱水可溶性ポリマー）

EXT：二軸押出混練機

チップ：チップブレンド

## 実施例 19

N6をN66として実施例8と同様に熔融紡糸、延伸・熱処理を行なった。このとき、紡糸温度は280℃、N66/共重合PETのブレンド比は80重量%/20重量%とした。紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例10と同様に丸編み後、アルカリ処理することにより共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このN66ナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、細孔は独立孔であり、細孔の平均直径は10~20nmの範囲にあると判断されるものであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。

また、このN66ナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。N66ナノポーラスファイバーは表7に示すように優れた物性であった。

## 実施例 20

融点255℃、極限粘度0.63、熔融粘度830poise(280℃、2432sec<sup>-1</sup>)のホモPETを80重量%、実施例17で用いた熱水可溶性ポリマーを20重量%として275℃で実施例1と同様に二軸押出混練機を用いて熔融混練を行ない、b\*値=3.2のポリマーアロイペレットを得た。これを熔融部2の温度を280℃、紡糸温度を280℃とし、単孔吐出量と口金孔数を変更して実施例10と同様に熔融紡糸を行ったところ、紡糸性は良好で24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、第1ホットローラー温度24を90℃として、実施例10と同様に延伸・熱処理を行い、90dtex、36フラメント、強度3.3cN/dtex、伸度40%、U%1.5%、熱収縮率7%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTE

Mで観察した結果（図25）、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も0.1%以下であった。ここで、濃い部分がPET、薄い部分が熱水可溶性ポリマーである。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をなしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例8と同様に丸編み後、100℃の熱水で1時間処理し熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、PETナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このPETナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果（図26）、細孔の平均直径は20nmであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。ここで、濃い部分がPET、薄い部分が細孔であり、細孔は独立孔であった。ナノポーラスファイバーの物性は表7に示した。

また、このPETナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。

#### 実施例21

ホモPETをPEG1000を8重量%、イソフタル酸を7mol%共重合したPET（融点235℃、極限粘度0.65、溶融粘度920poise（280℃、2432sec<sup>-1</sup>））として255℃で実施例20と同様に溶融混練を行った。得られたポリマーアロイペレットのb\*値は3.8であった。これを溶融部2の温度を255℃、紡糸温度を255℃、口金孔形状をY断面として実施例19と同様に溶融紡糸を行ったところ、紡糸性は良好で24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、実施例20と同様に延伸・熱処理を行い三葉断面のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例20と同様に丸編み後、100℃の熱水で1時間処理し熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、PETナノポーラスファ

イバーからなる丸編みを得た。

このPETナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、細孔の平均直径は20nmであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。TEM観察から、細孔は独立孔であることがわかった。ナノポーラスファイバーの物性は表7に示した。

また、このPETナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。

#### 実施例22、23

共重合PETを融点220℃、溶融粘度1290poise(280℃、2432sec<sup>-1</sup>)のポリトリメチレンテレフタレート(PTT)または融点220℃、溶融粘度550poise(280℃、2432sec<sup>-1</sup>)のポリブチレンテレフタレート(PBT)として、実施例20と同様に、溶融混練、溶融紡糸、延伸・熱処理を行った。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例20と同様に丸編み後、100℃の熱水で1時間処理し熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、ポリエステルナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このポリエステルナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、細孔の平均直径は20nmであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。TEM観察から、細孔は独立孔であることがわかった。ナノポーラスファイバーの物性は表7に示した。

また、このポリエステルナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。

#### 実施例24

PETを実施例18で用いたポリ乳酸(PLA)とし、溶融温度を220℃として実施例20と同様に溶融混練を行った。これを溶融部2の温度を220℃、

紡糸温度を220℃として実施例20と同様に溶融紡糸を行ったところ、紡糸性は良好で24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、第1ホットローラー温度16を90℃として、実施例10と同様に延伸・熱処理を行った。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例20と同様に丸編み後、100℃の熱水で1時間処理し熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、PLAナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

このPLAナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、細孔は独立孔であり、その平均直径は20nmであり、直径が50nm以上の大きな細孔は皆無であった。ナノポーラスファイバーの物性は表7に示した。

また、このPLAナノポーラスファイバーからなる丸編みに染色を施し発色性評価を行ったが、発色性に優れたものであった。特にPLAは染料吸尽率が低いという問題があったが、ナノポーラス化することにより染料吸尽率が向上し、通常のPLA繊維より発色性が向上した。また、表面積が増大することにより生分解速度が通常のPLA繊維より向上する傾向が見られ、迅速な生体吸収性が要求される医療用途に最適であった。

#### 実施例25、26

PLAをポリプロピレン(PP)またはポリメチルメタクリレート(以後、「PMMA」と表記することがある)として実施例20と同様に溶融混練、溶融紡糸、延伸・熱処理を行った。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比はそれぞれ1.2%と0.8%であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例20と同様に丸編み後、100℃の熱水で1

時間処理し熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、PPまたはPMMAナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。これらの細孔は独立孔であった。ナノポーラスファイバーの物性は表7に示した。

#### 実施例27

5 PETをポリメチルペンテン（以後「PMP」と表記することがある）とし、  
溶融温度を255℃として実施例20と同様に溶融混練を行った。これを溶融部  
2の温度を255℃、紡糸温度を255℃として実施例20と同様に溶融紡糸を  
行ったところ、紡糸性は良好で24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。  
そして、第1ホットローラー温度24を90℃として、実施例10と同様に延伸  
・熱処理を行った。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察し  
10 た結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体  
に対する面積比は1.0%であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状  
構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたもので  
あった。

15 このポリマーアロイ繊維を実施例20と同様に丸編み後、100℃の熱水で1  
時間処理し熱水可溶性ポリマーの99%以上を除去し、PMPナノポーラスファ  
イバーからなる丸編みを得た。

このPMPナノポーラスファイバーの繊維横断面をTEMで観察した結果、細  
孔は独立孔であり、その平均直径は35nmであり、直径が50nm以上の大き  
な細孔の面積は細孔全体に対し0.6%であった。ナノポーラスファイバーの物  
20 性は表7に示した。

#### 実施例28

PETをポリフェニレンサルファイド（以後「PPS」と表記することがあ  
る）、熱水可溶性ポリマーを実施例1で用いたN6とし、PPSのブレンド比を  
90重量%として実施例20と同様に305℃で溶融混練を行った。これを溶融  
25 部2の温度を305℃、紡糸温度を305℃とし、単孔あたりの吐出量と口金孔  
数を変更して実施例20と同様に溶融紡糸を行ったところ、24時間の連続紡糸  
の間の糸切れは2回であった。そして、第1ホットローラー温度24を90℃と  
して、実施例10と同様に延伸・熱処理を行い、150dtex、48フィラメ

ントのポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は1.5%であった。また、繊維縦断面TEM観察から島は筋状構造をしていることがわかった。また、糸物性は表8に示すとおり優れたものであった。

このポリマーアロイ繊維を実施例20と同様に丸編み後、ギ酸で2時間処理しN6の99%以上を除去し、PPSナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。このとき、細孔は独立孔であった。ナノポーラスファイバーの物性は表7に示した。



表 7

	平均細孔直径 (nm)	粗大細孔 面積比 1 (%)	粗大細孔 面積比 2 (%)	強 度 (cN/dtex)	発色性
実施例 19	20 以下	0	0	2.2	◎
実施例 20	20	0	0	2.0	◎
実施例 21	20	0	0	2.0	◎
実施例 22	20	0	0	2.0	◎
実施例 23	20	0	0	2.0	◎
実施例 24	20	0	0	2.0	◎
実施例 25	38	0	0.8	1.8	—
実施例 26	32	0	0.6	1.5	—
実施例 27	35	0	0.6	1.7	—
実施例 28	50	1.4	—	3.6	—

平均細孔直径：TEM観察から見積もった平均細孔直径

粗大細孔面積比 1：直径200nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

粗大細孔面積比 2：直径50nm以上の細孔の繊維全体に対する面積比

表 8

	海ポリマー		島	海／島 粘度比	混練 方法	面積比 (%)	島平均 直径 (nm)	紡糸 性	強 度 (cN/dtex)	U % (%)	熱収縮 率 (%)
	種	wt%									
実施例 19	N66	80	PET1	0.9	静止	0.1以下	33	○	4.1	1.2	13
実施例 20	PET7	80	PA0	0.9	EXT	0.1以下	40	○	3.3	1.5	7
実施例 21	PET8	80	PA0	1.0	EXT	0.1以下	38	○	3.4	1.5	9
実施例 22	P T T	80	PA0	1.4	EXT	0.1以下	34	○	3.1	1.7	10
実施例 23	P B T	80	PA0	0.6	EXT	0.1以下	45	○	3.1	1.8	9
実施例 24	P L A	80	PA0	0.6	EXT	0.1以下	35	○	2.9	1.8	9
実施例 25	P P	80	PA0	1.0	EXT	1.2	40	○	2.7	2.2	6
実施例 26	PMMA	80	PA0	1.0	EXT	0.8	35	○	2.5	2.4	—
実施例 27	P M P	80	PA0	1.0	EXT	1.0	38	○	2.6	2.3	9
実施例 28	P P S	90	N6	1.0	EXT	1.5	52	△	5.3	2.1	—

面積比：直径200nm以上の粗大な凝集ポリマー粒子の島全体に対する面積比

PET7：ホモPET ( $\eta=0.63$ )

PET8：PEG1000 8wt%+イソフタル酸7mol%共重合PET

PA0：ポリアルキレンオキサイド変性物（熱水可溶性ポリマー）

EXT：二軸押出混練機

静止：静止混練器（104万分割）

## 実施例 29

口金孔数と吐出量を変更して実施例 1 と同様に熔融紡糸、延伸仮撚り加工を行い 95 dtex、68 フィラメントの N6 / 共重合 PET アロイ仮撚り加工糸を得た。これは、強度 2.7 cN / dtex、伸度 22%、熱収縮率 8%、U% 1.0%、CR 38% の優れた物性を示し、未解撚もなく撚縮の品位も良好であった。

5 得られたポリマーアロイ撚縮糸の横断面を TEM で観察したところ、N6 が海（濃い部分）、共重合 PET が島（薄い部分）の海島構造を示し、島の平均直径は 25 nm であり、共重合 PET が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。直径が 200 nm 以上の島の島全体に対する面積比は 0.1% 以下、直径 100 nm 以上の面積比も 0.9% であった。また、島は筋状に分散していた。

10 これを鞘糸として用いて、オペロンテックス（株）製ポリウレタン繊維糸である“ライクラ”（登録商標）をカバリングした。そして、このカバリング糸を用いてタイツ用の編み地を作製した後、実施例 1 と同様にアルカリ処理を行い N6 ナノポーラスファイバーからなるタイツ用編み地を作製した。このタイツ用編み地の目付は 100 g / m<sup>2</sup> であり、N6 ナノファイバーとポリウレタン繊維糸の重量比率はそれぞれ 95% と 5% であった。これにシリコーン処理、揉布処理を行った。そして、このタイツ用編み地を縫製し、タイツを作製した。このタイツから N6 ナノポーラスファイバーを抜き出し、TEM 観察したところ、直径が 50 nm 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 25 nm であった。また、細孔は独立孔であった。また、糸強度は 2.5 cN / dtex であった。このタイツは発色性も良好であり、ΔMR が 5.6% と高く、また繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示し、非常に着用快適性の高いものであった。また、ポリウレタン繊維糸を混用することより、大きなストレッチ性が付与されただけでなく、洗濯時のタイツの形態安定性も向上した。

## 実施例 30

25 実施例 6 で作製したポリマーアロイ繊維を用いて実施例 28 同様“ライクラ”をカバリングした。この糸を用いてショーツを作製した。このショーツから N6 ナノポーラスファイバーを抜き出し、TEM 観察したところ、直径が 50 nm 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 25 nm であった。また、細孔は

独立孔であった。また、糸強度は $2.5 \text{ cN/dtex}$ であった。このタイツは発色性も良好であり、 $\Delta MR$ が $5.6\%$ と高く、また繊細なタッチと人肌のようなしっとりとしたみずみずしい風合いを示し、非常に着用快適性の高いものであった。また、このショーツのアンモニア消臭率も $55\%$ であった。また、ポリウレタン繊維系を混用することにより、大きなストレッチ性が付与されただけでなく、洗濯時のショーツの形態安定性も向上した。

### 実施例 3 1

単孔吐出量、孔数を変更し、実施例 1 と同様に溶融紡糸を行い、 $400 \text{ dtex}$ 、 $96$ フィラメントの $N6$ ／共重合PETポリマーアロイ繊維を得た。このポリマーアロイ繊維の強度は $2.5 \text{ cN/dtex}$ 、伸度は $100\%$ 、 $U\%$ は $1.2\%$ であった。得られたポリマーアロイ高配向未延伸糸の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が $200 \text{ nm}$ 以上の島の島全体に対する面積比は $0.1\%$ 以下、直径が $100 \text{ nm}$ 以上の島の島全体に対する面積比は $1\%$ 以下、また島の平均直径は $33 \text{ nm}$ であった。そして、これに図 29 の装置を用いて実施例 6 と同様に延伸仮撚りを施し、 $333 \text{ dtex}$ 、 $96$ フィラメントの仮撚り加工糸を得た。得られた仮撚り加工糸は、強度 $3.0 \text{ cN/dtex}$ 、伸度 $30\%$ 、 $U\%$  $1.5\%$ 、 $CR$ 値 $33\%$ であった。得られたポリマーアロイ撚縮糸の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が $200 \text{ nm}$ 以上の島の島全体に対する面積比は $0.1\%$ 以下、直径 $100 \text{ nm}$ 以上の面積比も $0.1\%$ 以下であった。また、島の平均直径は $27 \text{ nm}$ であり、筋状構造を示した。

この仮撚り加工糸に $300$ ターン/ $m$ の甘撚りを施し、S撚り／Z撚り双糸で経糸および緯糸に用いて、 $2/2$ のツイル織物を作製した。そして、得られたツイル織物に実施例 6 と同様にアルカリ処理を施し、 $N6$ ナノポーラスファイバーからなる目付 $150 \text{ g/m}^2$ のカーテン用生地を得た。このカーテン用生地から $N6$ ナノポーラスファイバーを抜き出し、TEM観察したところ、直径が $50 \text{ nm}$ 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は $25 \text{ nm}$ であった。また、細孔は独立孔であった。また、糸強度は $2.5 \text{ cN/dtex}$ であった。

また、このカーテンは発色性も良好であり、吸湿率( $\Delta MR$ )は $5.5\%$ と十

分な吸湿性を示した。そして、この生地を用いてカーテンを作製し6畳間に吊したところ、高吸湿性により結露を抑制し、さらに悪臭ガスを消臭することにより、爽やかな室内環境とすることができた。このように本発明のナノポーラスファイバーは、従来にない環境を整えることのできる環境応答型のインテリア製品に好適であった。また、このカーテンを家庭用洗濯機で洗濯ネットに入れて洗濯・脱水したが形くずれは発生せず、レーヨン製のカーテンとは異なり、高吸湿・高吸水性ではあっても良好な形態安定性を示した。

### 実施例 3 2

単孔吐出量、孔数を変更し、吐出孔をY型として実施例10と同様に熔融紡糸を行った。紡出糸は900m/分で引き取り、次いで、1段目の延伸倍率を1.3倍、トータル倍率を3.5倍の条件で2段延伸を行い、さらにジェットノズルを用いて撚縮を付与してから500dtex、90フィラメント、撚縮数9個/25mmの嵩高加工糸を巻き取った。この嵩高加工糸の強度は5.0cN/dtex、伸度は25%であった。得られたポリマーアロイ撚縮糸の繊維横断面をTEMで観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が200nm以上の島の島全体に対する面積比は0.1%以下、直径100nm以上の面積比も1%以下であった。また、島の平均直径は30nmであり、筋状構造を示した。

得られた嵩高加工糸を2本引き揃えて合糸し、下撚り(200T/m)し、それを2本用いて上撚り(200T/m)で撚り合わせ、乾熱170℃で撚り止め処理を施した後、カットパイルカーペットとして公知の方法にてタフトした。

このときには、通常のレベルカットにて、1/10ゲージ、目付が1500g/m<sup>2</sup>となるようにステッチを調節してタフトした。その後、バックキングを実施した。タフトに際し、基布にはアクリル繊維とポリエステル繊維の混紡糸を用いた織り基布を使用した。さらにカットパイル部分のみをアルカリ処理し、カットパイル部分がN6ナノポーラスファイバーとなる構造を発現させた。これをTEM観察したところ、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は30nmであった。また、細孔は独立孔であった。また、カットパイルを抜き出し強度を測定したところ、2.0cN/dtexであった。このカットパイル部分は発色性も良好であり、ΔMRは5.3%と十分な吸湿性を示し、実施例

3 1 のカーテン同様、爽やかな室内環境とすることができた。

### 実施例 3 3

口金および単孔吐出量を変更して実施例 1 0 と同様に紡糸を行い、第 1 引き取りローラー 8 にて糸を引き取った後、合糸し、パンカーに受けた。そして、パンカーに受けた糸条をさらに合糸し 1 5 万 d t e x のトウとした。これを、9 0 °C 水槽中で 3 . 2 倍に延伸した。そして、クリンパーを通した後、給油し、カットした。得られたカットファイバーは、単糸繊維度 4 d t e x 、撚縮数 1 0 個 / 2 5 mm、繊維長 5 1 mm であった。このカットファイバーの強度は 3 . 3 c N / d t e x 、伸度は 4 0 % であった。これの繊維横断面を T E M で観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が 2 0 0 n m 以上の島の島全体に対する面積比は 0 . 1 % 以下、直径 1 0 0 n m の島の面積比は 1 % 以下であった。また島の平均直径は 3 3 n m であり、筋状構造を示した。

このカットファイバーをカードで解繊した後にクロスラップウェーバーでウェブとした。次に、ニードルパンチ ( 1 5 0 0 回 / c m <sup>2</sup> ) を行い、1 5 0 g / m <sup>2</sup> の繊維絡合不織布とした。この不織布に実施例 1 0 と同様にアルカリ処理を施し、N 6 ナノポーラスファイバー不織布を得た。この不織布からナノポーラスファイバーをサンプリングし T E M 観察したところ、直径が 5 0 n m 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 3 0 n m であった。また、細孔は独立孔であった。また、カットファイバーをアルカリ処理し、ナノファイバー化したものの強度を測定したところ、2 c N / d t e x であった。この不織布は発色性も良好であり、Δ M R = 5 . 8 % と十分な吸湿性を示した。

### 実施例 3 4

実施例 3 3 で作製したポリマーアロイからなるカットファイバーを紡績し、ポリマーアロイ紡績糸を得た。これを経糸および緯糸に用いて目付 1 5 0 g / m <sup>2</sup> の平織物を得た。そして、実施例 1 0 と同様にアルカリ処理を行い N 6 ナノポーラスファイバー布帛を得た。この布帛からナノポーラスファイバーをサンプリングし T E M 観察したところ、直径が 5 0 n m 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 3 0 n m であった。また、細孔は独立孔であった。また、この布帛からナノポーラスファイバー紡績糸を抜き出し強度を特定したところ、2 . 0 c

N/dtexであった。この布帛は発色性も良好であり、 $\Delta MR = 5.8\%$ と十分な吸湿性を示し、また発色性も良好であった。

### 実施例 35

実施例 25 と同様に紡糸を行い、エアーサッカーにより糸条を引き取り、開織させてネットに捕集した後、カレンダーロールを掛けポリマーアロイ繊維からなる目付  $35 \text{ g/m}^2$  の不織布を得た。なお、エアーサッカーで引き取った繊維の単糸繊度は  $2 \text{ dtex}$  であり、繊度から求めた紡糸速度は  $4500 \text{ m/分}$  相当であった。この不織布からポリマーアロイ繊維を抜き取り繊維横断面を TEM で観察した結果、粗大な凝集ポリマー粒子を含まず、直径が  $200 \text{ nm}$  以上の島の島全体に対する面積比は  $0.1\%$  以下、直径  $100 \text{ nm}$  の島の面積比も  $1\%$  以下であった。また島の平均直径は  $31 \text{ nm}$  であり、筋状構造を示した。

この不織布に実施例 24 と同様に熱水処理を施し、PP ナノポラスファイバー不織布を得た。これは、吸水性に優れるものであった。この不織布からナノポラスファイバーをサンプリングし TEM 観察したところ、直径が  $50 \text{ nm}$  以上の粗大細孔は皆無であり、細孔は独立孔であり、その平均直径は  $30 \text{ nm}$  であった。このように、本発明のナノポラスファイバーは、従来にない高機能不織布を得るために最適のものであった。

### 実施例 36

吐出量と口金孔数を変更し、実施例 1 と同様に熔融紡糸を行い、 $90 \text{ dtex}$ 、 $68$  フィラメント、強度  $2.7 \text{ cN/dtex}$ 、伸度  $100\%$ 、 $U\% 1.3\%$  のポリマーアロイからなる高配向未延伸糸を  $10 \text{ kg}$  巻き取った。このポリマーアロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、共重合 PET が平均直径  $20 \text{ nm}$  とナノサイズで均一分散し、直径  $200 \text{ nm}$  以上の粗大島の面積比は  $0.1\%$  以下、直径  $100 \text{ nm}$  以上の島の面積比は  $1\%$  以下であった（図 27）。また、縦断面観察を行ったところ、共重合 PET は筋状構造であった。

このパッケージは端面が膨れる耳立ちや、綾落ちもなく良好なパッケージ形状であった。また、通常のナイロン繊維とは異なり吸水膨潤が抑制されているため、経時によるパッケージ崩れも発生せず、パッケージの形態安定性にも優れていた。通常のナイロンの高配向未延伸糸では巻き取り中に吸水膨潤し糸が伸びるため、

安定して巻き取りができず、伸度が70～200%の高配向未延伸系からなるパッケージを得ることができなかった。このため、PETで行われている複合仮撚り加工等が行えなかったが、本発明のナイロンポリマーアロイ繊維では伸度70～200%の高配向未延伸系を安定に巻き取ることができるため、様々な糸加工が行えるというメリットがある。

#### 比較例 8

実施例 1 で用いた N 6 を単独で実施例 3 6 と同様に溶融紡糸した。しかし、巻き取り中に吸水膨潤し糸が伸びるため、安定して巻き取りができず、糸のバーストが頻発した。

#### 実施例 3 7

実施例 3 6 で得た高配向未延伸系と別途準備した 70 d t e x、34 フィラメントの通常の N 6 延伸系（強度 6 c N / d t e x、伸度 45 %）を複合仮撚りした。このとき、延伸倍率は 1.02 倍、ヒーター温度は 165℃とした。得られた CR 25 % の複合仮撚り糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みを作製し、アルカリ処理を施した。

得られた丸編みから N 6 ナノポーラスファイバーを抜き出し TEM 観察したところ、直径が 50 nm 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 10～20 nm の範囲にあると判断され、糸強度は 2.5 c N / d t e x であった。また、細孔は独立孔であった。この布帛は発色性も良好であり、また ΔMR も 4.5 % と十分な吸湿性を示した。また、これはソフトで繊細なタッチの優れた風合いであった。このように、本発明のポリマーアロイ繊維と他の繊維を混用することで、優れた風合いを有する衣料用に最適な布帛を得ることができる。

特に、ナイロンの場合には、高伸度の高配向未延伸を従来は得ることができなかったため、風合い向上には限界があったが、本発明では、本実施例で示したように容易に優れた風合いの布帛を得ることができるのである。

#### 実施例 3 8

実施例 1 3 で作製したポリマーアロイ繊維と 70 d t e x、96 フィラメントの通常の N 6 繊維をインターレースノズルを用いてエア混織した。これを経糸および緯糸に用いて目付 150 g / m<sup>2</sup> の平織りを作製し、実施例 1 0 と同様にア



ルカリ処理を施すことによりN6ナノポーラスファイバーと通常N6からなる布帛を得た。

このN6ナノポーラスファイバーをTEM観察したところ、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は10~20nmの範囲にあると判断され、糸強度は3.3cN/dtexであった。また、細孔は独立孔であった。この布帛は発色性も良好であり、またΔMRも4%と十分な吸湿性を示した。また、これはソフトで繊細なタッチの優れた風合いであった。

#### 実施例39

実施例1で得たポリマーアロイ捲縮糸を経糸に72dtex、27フィラメントのビスコースレーヨン緯糸に用い、目付が150g/m<sup>2</sup>となるように2/2ツイル織物を作製した。これを実施例1と同様にアルカリ処理をほどこした。

得られた布帛から、N6ナノポーラスファイバーを抜き出し、TEM観察したところ、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は20nm以下、糸強度は2.5cN/dtexであった。また、細孔は独立孔であった。この布帛は発色性も良好であり、またΔMRも7%と十分な吸湿性を示した。また、これはソフトで繊細なタッチの優れた風合いであった。このように、本発明のナノポーラスファイバーと他の繊維を混用することにより、さらに風合いや吸湿性を向上させることができ、高級衣料用の布帛に最適である。

#### 実施例40

実施例33で得られたポリマーアロイカットファイバーと綿を重量比50%/50%で混紡し、ポリマーアロイ繊維を含む混紡糸を得た。これを用いて実施例34と同様に平織りを得、実施例1と同様にアルカリ処理を行った。この布帛は発色性も良好であり、ΔMR=4.8%と十分な吸湿性を示し、また発色性も良好であった。

この布帛からN6ナノポーラスファイバーを含む紡績糸を抜き出し強度を特定したところ、2.0cN/dtexであった。N6ナノポーラスファイバーをサンプリングしTEM観察したところ、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は30nmであった。また、細孔は独立孔であった。

#### 実施例41

実施例 20 で作製した PET ナノポーラスファイバーからなる布帛に難燃剤であるトリフェニルリン酸（味の素ファインテクノ（株）“レオフォス TPP”）を 20% o w f、浴比 1 : 40、処理温度 130℃、処理時間 1 時間で吸尽させた。そして、これを水洗後、炭酸ナトリウム水溶液（80℃）でソーピングした。さらに、家庭洗濯を 10 回施した。このときの付着量は 7 重量%であり、燃焼評価を行なったところ良好な自己消火性を示した。このように、本発明のナノポーラスファイバーは、機能物質を容易に取り込み、あたかもカプセル化するような構造となるため、洗濯耐久性を向上することができ、機能加工用原糸として最適である。

#### 比較例 9

通常の PET 布帛を実施例 41 と同様に難燃加工を施した。これの洗濯 10 回後の付着量は 1 重量%であり、燃焼評価を行なったところ自己消火性を示さなかった。

#### 実施例 42

実施例 20 で得た PET ナノポーラスファイバーからなる布帛に吸湿剤である高松油脂（株）製“SR1000”（10%水分散品）を吸尽させた。このときの加工条件は吸湿剤は固形分として 20% o w f、浴比 1 : 20、処理温度 130℃、処理時間 1 時間とした。吸尽率は 12% 以上であり、 $\Delta MR = 4\%$  以上と綿同等以上の優れた吸湿性を有する PET 布帛を得ることができた。このように、本発明のナノポーラスファイバーは、機能物質を容易に取り込み、あたかもカプセル化するような構造となるため、機能物質の吸尽率を向上することができ、機能加工用原糸として最適である。

#### 比較例 10

通常の PET 布帛を実施例 42 と同様に吸湿加工を施したが、吸湿剤の吸尽率はほぼ 0% であり、吸湿性も発現しなかった。

#### 実施例 43

実施例 20 で得た PET ナノポーラスファイバーからなる布帛に鮫の肝臓から抽出した天然油成分であり、保湿によるスキンケア効果のあるスクワランを吸尽させた。このときの処理条件は、スクワラン 60% と乳化分散剤 40% を混合し

た物を水に濃度 7.5 g / リットルで分散させ、浴比 1 : 40、温度 130℃、  
処理時間 60 分間である。処理後 80℃で 2 時間洗浄を行い、このときのスクワ  
ランの付着量は布帛に対して 21 重量%であった。その後、家庭洗濯を 20 回施  
した後のスクワランの付着量は、布帛に対して 12 重量%であり、十分な洗濯耐  
久性を示した。

このスクワラン加工された PET ナノポーラスファイバーからなる丸編みを用  
いて靴下を作製し、かかとの乾燥がひどい被験者 10 人に 1 週間の着用試験を行  
ったところ、乾燥肌が緩和された者が 8 人いた。これは、細孔にトラップされた  
スクワランが被験者の汗により徐々に抽出され、肌と接触したためと考えられる。

#### 比較例 11

通常の PET 布帛に実施例 43 と同様にスクワランの吸尽加工を施したところ、  
洗浄後の付着量は布帛に対して 21 重量%であったが、家庭洗濯 10 回後の付着  
量は 0 重量%であり、まったく洗濯耐久性が無かった。

#### 実施例 44

実施例 10 で作製した N6 ナノポーラスファイバー布帛をイオン交換水に浸漬  
し、その後、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタンを加え、3 時間攪拌し  
た。室温で 14 時間静置後、さらに 13 時間攪拌し、さらに室温で 14 時間静置  
後、さらに 7 時間攪拌し、シリカを重合した。その後、丸編み地をイオン交換水  
で洗浄後、風乾した。この操作により、N6 ナノファイバーの細孔を鋳型とした、  
布帛形状の N6 / シリカ複合体が得られた。これは、十分な剛性としなやかさを  
併せ持つ優れた材料であった。また、優れた難燃性を持つハイブリッド材料でも  
あった。また、この複合体中のシリカの比率は 30 重量%であった

このように、本発明のナノポーラスファイバーは、重合性のあるモノマーやオ  
リゴマーを吸尽した後、これらを重合することで容易にハイブリッド材料とする  
ことができる。このため、無機の機能(難燃性、触媒等)を有する有機材料や柔  
軟性を有する無機材料等の先端材料を得るための前駆体に最適である。

#### 実施例 45

実施例 29 で作製した N6 ナノポーラスファイバーからなるタイツに大鵬薬品  
社製「新ポリカイン液」を含浸させ、乾燥した。これにより、水虫薬を汗により

溶出させることができるタイツを得た。このタイツを水虫患者に着用させ、一日ごとに新品に取り替えた。これを1ヶ月続けたところ、水虫薬が徐放されたため症状の改善が見られた。このように本発明のナノポーラスファイバーは、薬効成分の徐放能力があるため、メディカル製品として好適である。

#### 実施例 4 6

実施例 1 で得た N 6 ナノポーラスファイバー布帛をジエチレントリアミン 3 % 水溶液に 5 0 °C で 1 分間浸漬することにより、N 6 ナノポーラスファイバーにジエチレントリアミンを担持させた。これのアセトアルデヒド除去能力をアンモニアに準じて評価したところ、1.0 分間で 3 0 p p m から 1 p p m まで濃度が低下し、優れた除去能力を示した。このように、本発明のナノポーラスファイバーは、吸着剤の担持能力があるため、ケミカルフィルターやエアフィルター等の産業資材製品として好適である。

#### 実施例 4 7

実施例 1 で作製したポリマーアロイを芯成分、実施例 1 で用いた N 6 を鞘成分としてそれぞれ 2 7 0 °C で熔融した後、紡糸温度 2 7 5 °C で芯鞘複合紡糸を行い、3 8 0 0 m / 分で引き取り高配向未延伸糸を得た。これに実施例 1 と同様に延伸仮撚りを施した。ここでポリマーアロイの複合比は 8 0 重量%とした。得られた芯鞘複合繊維からなる捲縮糸は、1 5 0 d t e x、7 6 フィラメント、強度 4 . 1 c N / d t e x、伸度 2 7 %、U % 1 . 0 %、熱収縮率 1 0 %、C R 4 5 % であった。また、芯成分であるポリマーアロイ中での島共重合 P E T の平均直径は 2 6 n m とナノサイズで均一分散し、直径 2 0 0 n m 以上の粗大な島は島全体に対し面積比で 0 . 1 % 以下であり、直径 1 0 0 n m 以上の粗大な島は島全体に対し面積比で 1 % 以下であった。また、島ポリマーは筋状に分散していた。ここで得られた芯鞘複合繊維からなる捲縮糸を用い、実施例 1 と同様に丸編み、アルカリ処理を行い、N 6 ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

これからナノポーラスファイバーを抜き取り、T E M 観察したところ、直径が 5 0 n m 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 2 0 n m であった。また、ナノポーラス部分の面積は繊維横断面に対して 7 7 % であった。また、ナノポーラスファイバーの糸強度は 3 . 3 c N / d t e x であり、実施例 1 に比べ高

強度であり、耐摩耗性にも優れていた。また、細孔は独立孔であった。この布帛は実施例 1 によるものよりも鮮明な発色となり、 $\Delta MR$  も 4.8 % と十分な吸湿性を示した。

#### 実施例 4 8

5 芯成分と鞘成分を入れ替え、ポリマーアロイの複合比を 50 重量%として、実施例 4 7 と同様に、芯鞘複合紡糸、延伸仮撚りを行い、150 d t e x、76 フィラメント、強度 4.1 c N / d t e x、伸度 27 %、U % 1.0 %、熱収縮率 10 %、CR 45 % の芯鞘複合繊維からなる撚縮糸を得た。鞘成分であるポリマーアロイ中での島共重合 P E T の平均直径は 26 nm とナノサイズで均一分散し、直径 200 nm 以上の粗大な島は島全体に対し面積比で 0.1 % 以下、直径 100 nm 以上の粗大な島は島全体に対し面積比で 1 % 以下であった。また、島ポリマーは筋状に分散していた。ここで得られた芯鞘複合繊維からなる撚縮糸を用いて、実施例 4 7 と同様に丸編み、アルカリ処理を行い、N 6 ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。これからナノポーラスファイバーを抜き取り T E M 観察したところ、直径が 50 nm 以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は 20 nm であった。また、ナノポーラス部の面積は繊維横断面に対し 45 % であった。また、ナノポーラスファイバーの強度は 3.5 c N / d t e x であり、実施例 1 に比べ高強度であった。また、細孔は独立孔であった。この布帛は発色性も良好であり、また  $\Delta MR$  も 4 % と十分な吸湿性を示した。

#### 実施例 4 9

20 N 6 単独側を実施例 1 4 で用いた高粘度 N 6 とし、ポリマーアロイ側を実施例 1 で作製したものとして、50 重量% / 50 重量% の複合比でサイドバイサイド型にして、実施例 4 8 と同様に複合紡糸を行った。このとき、高粘度 N 6 の粘度はポリマーアロイの粘度の 2 倍以上であった。得られた未延伸糸を延伸倍率 1.2 倍で実施例 1 0 と同様に延伸・熱処理し、110 d t e x、34 フィラメント、強度 4.1 c N / d t e x、伸度 27 %、U % 1.2 %、熱収縮率 10 %、撚縮数 20 個 / 25 mm のサイドバイサイド撚縮糸を得た。撚縮の外側の成分であるポリマーアロイ中での島共重合 P E T の平均直径は 26 nm とナノサイズで均一分散し、一方で、直径 200 nm 以上の粗大な島は島全体に対し面積比で 0.

1%以下、直径100nm以上の粗大な島は島全体に対し面積比で1%以下であった。また、島ポリマーは筋状に分散していた。ここで得られたサイドバイサイド捲縮糸を用い実施例48と同様に丸編み、アルカリ処理を行い、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。これからナノポーラスファイバーを抜き取りTEM観察したところ、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は20nmであった。また、ナノポーラス部の面積は繊維横断面に対し44%であった。また、糸強度も3.5cN/dtexと高強度であった。また、細孔は独立孔であった。この布帛は発色性も良好であり、ΔMRも4%と充分な吸湿性を示した。また、この布帛は吸水するとさらに嵩高性が向上した。

#### 実施例50

N6単独側を実施例1で用いた低粘度N6とし、ポリマーアロイ側を実施例14で作製したものとして、実施例49と同様にして複合紡糸、延伸・熱処理を行い、110dtex、34フィラメント、糸強度4.0cN/dtex、伸度25%、U%1.2%、熱収縮率10%、捲縮数18個/25mmのサイドバイサイド捲縮糸を得た。

捲縮の内側の成分であるポリマーアロイ中で島共重合PETは、平均直径18nmで分散し、直径100nm以上の粗大な島は島全体に対し面積比で0.1%以下であった。ここで得られたサイドバイサイド捲縮糸を用い、実施例49と同様に丸編み、アルカリ処理を行い、N6ナノポーラスファイバーからなる丸編みを得た。

これからナノポーラスファイバーを抜き取り、TEM観察したところ、直径50nm以上の粗大細孔は皆無であり、細孔の平均直径は20nmであった。また、ナノポーラス部の面積は繊維横断面に対し45%であった。また、ナノポーラスファイバーは充分な嵩高性を有し、糸強度も3.4cN/dtexと高強度であった。また、細孔は独立孔であった。この布帛は、発色性も良好であり、ΔMRも4%と充分な吸湿性を示した。また、この布帛は吸水すると、捲縮が伸び編目が拡がり、通気性が向上した。

#### 実施例51

実施例10で得たポリマーアロイ繊維からなる丸編みを、2%の水酸化ナトリ

ウム水溶液（95℃、浴比1：40）で20分間処理し、ポリマーアロイ繊維中の共重合PETの50%を分解溶出した（繊維としての重量減量率は10%）。溶出は繊維表層からリング状に進行し、ナノポーラス部は繊維横断面に対し50%であった。この部分をTEM観察した結果、細孔は独立孔であり、これの平均直径は20nmであり、直径が50nm以上の粗大細孔は皆無であった。

この丸編みは $\Delta MR = 4.0\%$ 、アンモニア消臭率=50%と優れた吸湿・吸着性を示した。また保水率も60%と充分であった。このナノポーラスファイバーも可逆的水膨潤性を示したが、膨潤率は4%と、実施例10に比べ湿潤時の寸法安定性が向上していた。また、糸強度も $3cN/dtex$ と実施例10に比べ向上していた。

#### 実施例52

実施例1で作製したポリマーアロイ捲縮糸を経糸および緯糸に用い、 $170g/m^2$ の高密度平織りを作製した。これに実施例1と同様にアルカリ処理を施し、N6ナノポーラスファイバーからなる平織りを作製した。これからナノポーラスファイバーを抜き取り、形態および物性を測定したところ、実施例1と同様の値が得られた。これに、バフイング処理を施したところナノポーラスファイバーの表層がフィブリル化し、繊維径 $0.01 \sim 1\mu m$ 程度のフィブリルが多数生成し、織物表面を覆った。これにより、ソフトでスパン感のあるタッチが得られただけでなくノンコーティングでも撥水性が発現し、スポーツ用の布帛として好適であった。

#### 比較例12

通常のN6仮撚り加工糸（ $77dtex$ 、34フィラメント）を用い、実施例51と同様に高密度平織りを作製し、バフイングを施したがフィブリル化が不十分であり、フィブリルが織物表面を覆うことはなく、ソフトでスパン感のあるタッチが得られなかった。また、フィブリル化を進めるためにバフイング処理をきつくすると布帛破れが生じてしまった。

#### 実施例52

実施例1で作製したポリマーアロイ捲縮糸を緯糸に、経糸に通常N6繊維（ $44dtex$ 、12フィラメント）を用いて $180g/m^2$ の5枚バックサテンを

作製した。これに実施例 1 と同様にアルカリ処理を施し、N 6 ナノポーラスファイバーからなるバックサテン織物を作製した。これからナノポーラスファイバーを抜き取り、形態および物性を測定したところ、実施例 1 と同様の値が得られた。これに、バフイング処理を施した。これにより、ナノポーラスファイバーの表層がフィブリル化し、繊維径 0.01 ~ 1  $\mu$ m 程度のフィブリルが多数生成し、織物表面を覆った。この後、さらにウォーターパンチ処理を施し、フィブリルをさらに開繊させた。これは、ワイピングクロス用の布帛として好適であった。

#### 実施例 5 3

実施例 3 3 で得た N 6 ナノポーラスファイバーからなる不織布にバフイング処理を施したところ、やはり繊維径 0.01 ~ 1  $\mu$ m 程度のフィブリルが多数生成し、不織布表面を覆った。これは従来のナイロン不織布にはない皮膚のタッチに近い表面タッチであった。

#### 実施例 5 4

実施例 3 5 で得た P P ナノポーラスファイバーからなる不織布にバフイング処理を施したところ、繊維径 0.01 ~ 1  $\mu$  程度のフィブリルが多数生成し、不織布表面を覆った。これは従来の P P スパンボンド不織布よりもフィルターに好適な物であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明により得られる多孔繊維は、その繊維自体に対して、あるいはその繊維を用いてなる糸、綿、フェルト、パッケージあるいは繊維製品というような繊維構造体に対して、それらが本来持つ液体吸収性や吸着性を、飛躍的に増大させ得るという効果を持つ。そして、そのナノポーラス構造を利用して、それら以外にもさまざまな機能をもたせることができ、各種分野での利用が望める極めて画期的なものである。

すなわち、ナノ細孔には種々の機能物質を取り込みやすいため、従来の繊維に比べて、機能加工を施しやすいのである。

例えば、吸湿剤、難燃剤、撥水剤、保湿剤、保冷剤、保温剤もしくは平滑剤なども付与対象として用いることができ、あるいは、その性状も、微粒子状のものだけに限られず、ポリフェノールやアミノ酸、タンパク質、カプサイシン、ビタ



ミン類等の健康・美容促進のための薬剤や、水虫等の皮膚疾患の薬剤なども付与対象として用いることができ、更には、消毒剤、抗炎症剤、鎮痛剤等の医薬品なども付与対象として用いることができる。

あるいは、さらにポリアミンや光触媒ナノ粒子というような有害物質の吸着・分解するための薬剤を付与対象として用いることもでき、さらに、所望に応じて、有機あるいは無機ポリマー形成能を有するモノマーを吸尽付着させた後、それらを重合させることにより、ハイブリッド材料を作ることなども自在に可能である。

また、広い比表面積を活かして細孔壁面を化学加工により活性化させ、選択吸着や触媒能を持たせることも、もちろん可能である。

所望に応じて以上のような各種の機能を自在の効能下に持たせることができるのであって、このため、パンスト、タイツ、インナー、シャツ、ブルゾン、パンツ、コートというような衣料用途で快適な製品を実現できるのみならず、カップやパッド等の衣料資材用途、あるいはカーテンやカーペット、マット、家具等のインテリア用途、さらにワイピングクロス等の生活資材用途、研磨布やフィルター等の産業資材用途、車輦内装用途などにも好適に用いて展開することができる。

さらに、機能性分子や薬剤などを吸着させることにより、健康・美容関連品商品や、医薬品の基布、医療用具としての繊維構造体、燃料電池の電極というような、環境、メディカルあるいはIT（情報通信）関係のような最先端材料としても利用することが可能である。

## 請求の範囲

1. 直径100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が独立孔として存在していることを特徴とする多孔繊維。

2. 直径100nm以下の細孔を有する多孔繊維であって、繊維横断面全体に占める直径200nm以上の細孔の面積比が1.5%以下であり、かつ細孔が連通孔として存在しているものであり、強度が1.0cN/dtex以上であることを特徴とする多孔繊維。

3. 繊維横断面全体に占める直径50nm以上の細孔の面積比が0.1%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の多孔繊維。

4. 細孔の平均直径が5～30nmであることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

5. 多孔繊維の一部がフィブリル化されており、このフィブリル径が0.001～5μmであることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

6. 捲縮が付与されていることを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

7. 強度が1.5cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

8. ポリエステルまたはポリアミドを80重量%以上含むことを特徴とする請求項1～7のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

9. 吸湿率(ΔMR)が4%以上であることを特徴とする請求項1～8のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

10. ナノポーラス部が繊維横断面において偏在し、ナノポーラス部の面積が繊維横断面全体に対し30%以上であることを特徴とする請求項1～9のうちいずれか1項記載の多孔繊維。

11. 請求項1～10のうちのいずれかに記載の多孔繊維とそれ以外の繊維が混用されていることを特徴とする糸または綿。

12. 請求項1～10のうちのいずれかに記載の多孔繊維または請求項11記載の糸または綿を少なくとも一部に有することを特徴とする繊維製品。

13. 請求項1～10のうちいずれかに記載の多孔繊維または請求項11記載の糸または綿と他の繊維が混用されていることを特徴とする繊維製品。

14. 繊維製品が織物あるいは編物あるいは不織布である請求項12または13記載の繊維製品。

15. 繊維製品が衣料製品、インテリア製品、生活資材製品、産業資材製品から選ばれるものである請求項11または12記載の繊維製品。

16. 機能性物質を含有することを特徴とする請求項11～15記載の繊維製品。

17. 難溶解性ポリマーが海成分、易溶解性ポリマーが島成分をなし、かつ島が筋状構造を構成してなる海島型構造が形成されてなり、直径200nm以上の島の島全体中に占める面積比率が3%以下であることを特徴とするポリマーアロイ繊維。

18. 直径100nm以上の島の島全体に占める面積比が1%以下であることを特徴とする請求項17記載のポリマーアロイ繊維。

19. 島の平均直径が1～100nmであることを特徴とする請求項17または18記載のポリマーアロイ繊維。

20. 島の平均直径が10～50nmであることを特徴とする請求項17～19のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

21. 溶解性の異なる2種以上のポリマーからなり、繊維横断面において溶解性の異なるポリマーが層状構造を有し、易溶解性ポリマー層の平均厚みが1～100nmであり、繊維縦断面において易溶解性ポリマー層が筋状構造である層状構造が繊維横断面積あたり50%以上有することを特徴とするポリマーアロイ繊維。

22. 島ポリマーのブレンド率が繊維全体に対し、10～30重量%であることを特徴とする請求項17～21のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

23. 易溶解性ポリマーがアルカリ易溶解性ポリマーであることを特徴とする請求項17～22のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

24. ウースター斑が0.1～5%であることを特徴とする請求項17～22のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

25. 伸度が70～200%であることを特徴とする請求項17～24のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

26. 捲縮特性の指標であるCR値が20%以上、あるいは捲縮数が5個/25mm以上であることを特徴とする請求項17～25のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

27. ポリマーアロイとそれ以外のポリマーが接合された複合繊維である請求項17～26のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維。

28. 請求項17～27のうちのいずれかに記載のポリマーアロイ繊維とそれ以外の繊維が混織または混紡または混綿されていることを特徴とする糸または綿。

29. 請求項17～27のうちのいずれかに記載のポリマーアロイ繊維または請求項28記載の糸または綿からなるパッケージまたはフェルト。

30. 請求項17～27のうちのいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維または請求項28記載の糸または綿を少なくとも一部に有することを特徴とする繊維製品。

31. 請求項17～27のうちいずれか1項記載のポリマーアロイ繊維または請求項28記載の糸または綿と他の繊維が混用されていることを特徴とする繊維製品。

32. 繊維製品が織物または編物または不織布であることを特徴とする請求項30または31記載の繊維製品。

33. ポリアミドとポリエステルからなるポリマーアロイペレットであって、分散ポリマーの平均分散径が1～50nmであることを特徴とするペレット。

34. ペレットの横断面において、円換算直径が100nm以上である粗大な分散ポリマーの面積比がペレット横断面における分散ポリマー全体に対し3%以下であることを特徴とする請求項33記載のペレット。

35. ポリアミドとポリエステルからなるポリマーアロイペレットであって、スルホン酸塩が1.5～15mol%共重合されたポリエステルのブレンド比が30～90重量%であり、ペレット1個の平均重量が2～15mgであることを特徴とするペレット。

36. アミン末端基量が $6 \times 10^{-5}$ mol当量/gであることを特徴とする請求

項 33～35のうちいずれか1項記載のペレット。

37. ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンから選ばれるポリマーと熱水可溶性のあるポリエーテルエステルからなるポリマーアロイペレットであって、ポリエーテルエステルのブレンド比が10～30重量%であり、ペレットの着色の指標である $b^*$ 値が10以下であることを特徴とするペレット。

38. 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを独立に計量・供給し、二軸押出混練機で溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸するに際して、下記

(1)～(3)の条件を満足するようにして紡糸することを特徴とするポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法。

(1) 易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%

(2) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2

(3) 二軸押出混練機の混練部長がスクリーンの有効長の20～40%。

39. 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーを独立に計量・供給し、分割数100万以上の静止型混練器で溶融ブレンドして得たポリマーアロイを溶融紡糸する際、下記(4)～(5)の条件を満足するようにして紡糸することを特徴とするポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法。

(4) 易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%

(5) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2

40. ペレットの溶融前にブレンド槽を設け、ここに2種以上のペレットを一旦貯蔵、ドライブレンドした後、ドライブレンドペレットを溶融部に供給する、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーのブレンド溶融紡糸するに際して、下記

(6)～(8)の条件を満足するようにして紡糸することを特徴とするポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法。

(6) 繊維中での易溶解性ポリマーのブレンド比=5～60重量%

(7) 難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーの溶融粘度比=0.1～2

(8) ペレットのブレンド槽の容量=ペレット5～20kg

41. 易溶解性ポリマーのブレンド比が、10～30重量%であることを特徴とする請求項38～40のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維の溶融紡糸方法。

42. 易溶解性ポリマーのブレンド比が、15～25重量%であることを特徴と

ずる請求項 38～40 のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維の熔融紡糸方法。

43. 難溶解性ポリマーとしてアミン末端基量が  $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  以下のポリアミドを使用することを特徴とする請求項 38～42 のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維の熔融紡糸方法。

5 44. 紡糸温度が  $300^{\circ}\text{C}$  以下であることを特徴とする請求項 38～43 のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維の熔融紡糸方法。

45. 請求項 17～25 のいずれかに記載のポリマーアロイ繊維に捲縮加工を施す際、熱処理温度を（難溶解性ポリマーの融点）－（ $50^{\circ}\text{C}$ ）を超えないように設定して行なうことを特徴とする捲縮加工方法。

10 46. 請求項 29～32 のうちいずれか 1 項に記載の繊維製品を多孔繊維の前駆体となるポリマーアロイ繊維の重量基準でポリマーアロイ繊維を 20 重量%/時間以上の速度で減量加工する加工工程を少なくとも一部に含む繊維製品の製造方法。

15 47. 請求項 11～14 のうちいずれか 1 項に記載の繊維製品に物理的な毛羽加工を施すことにより、多孔繊維をフィブリル化させる繊維製品の製造方法。

20

25

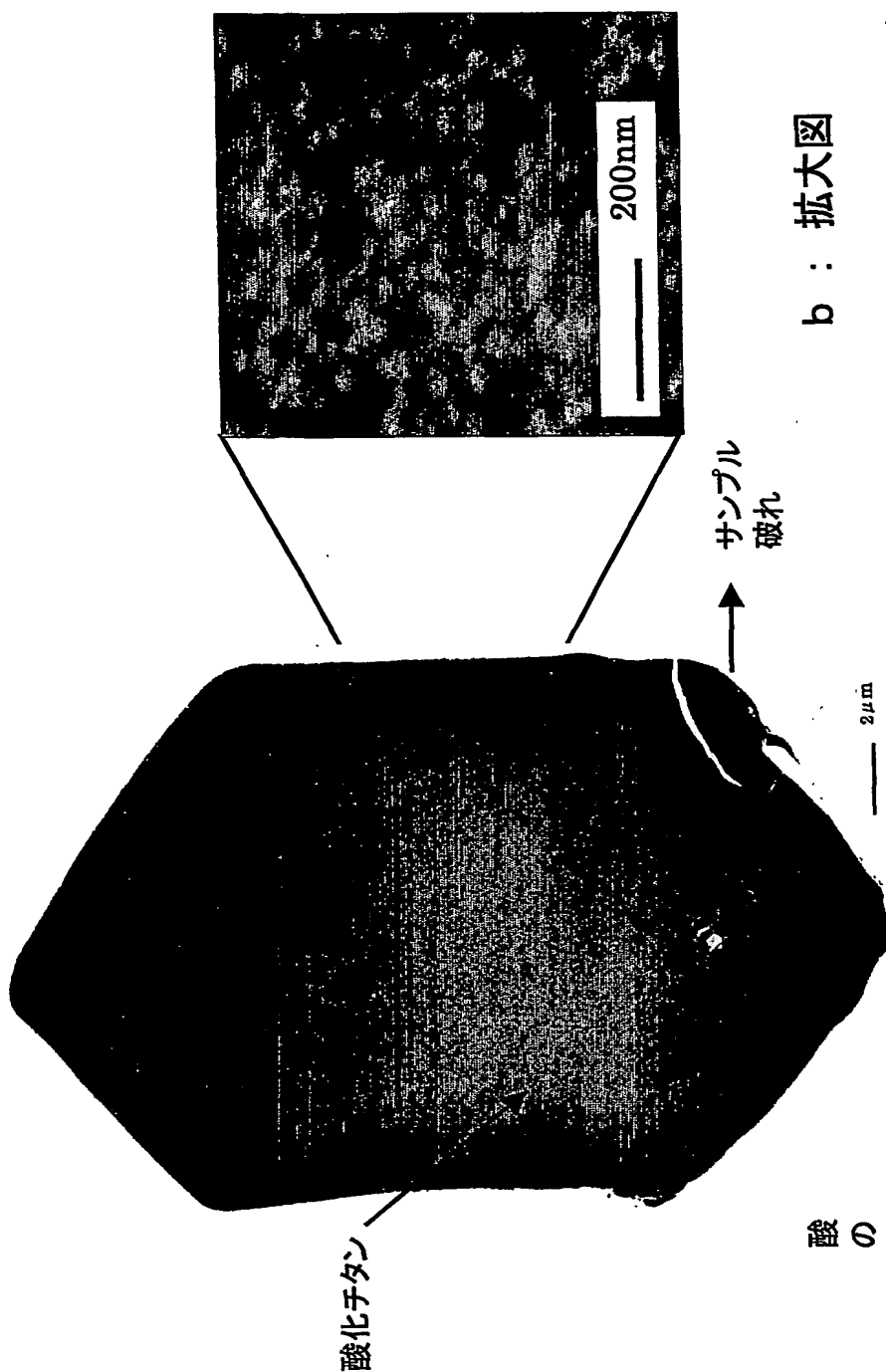


図1

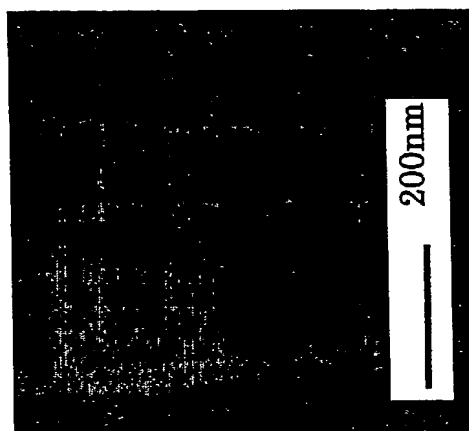
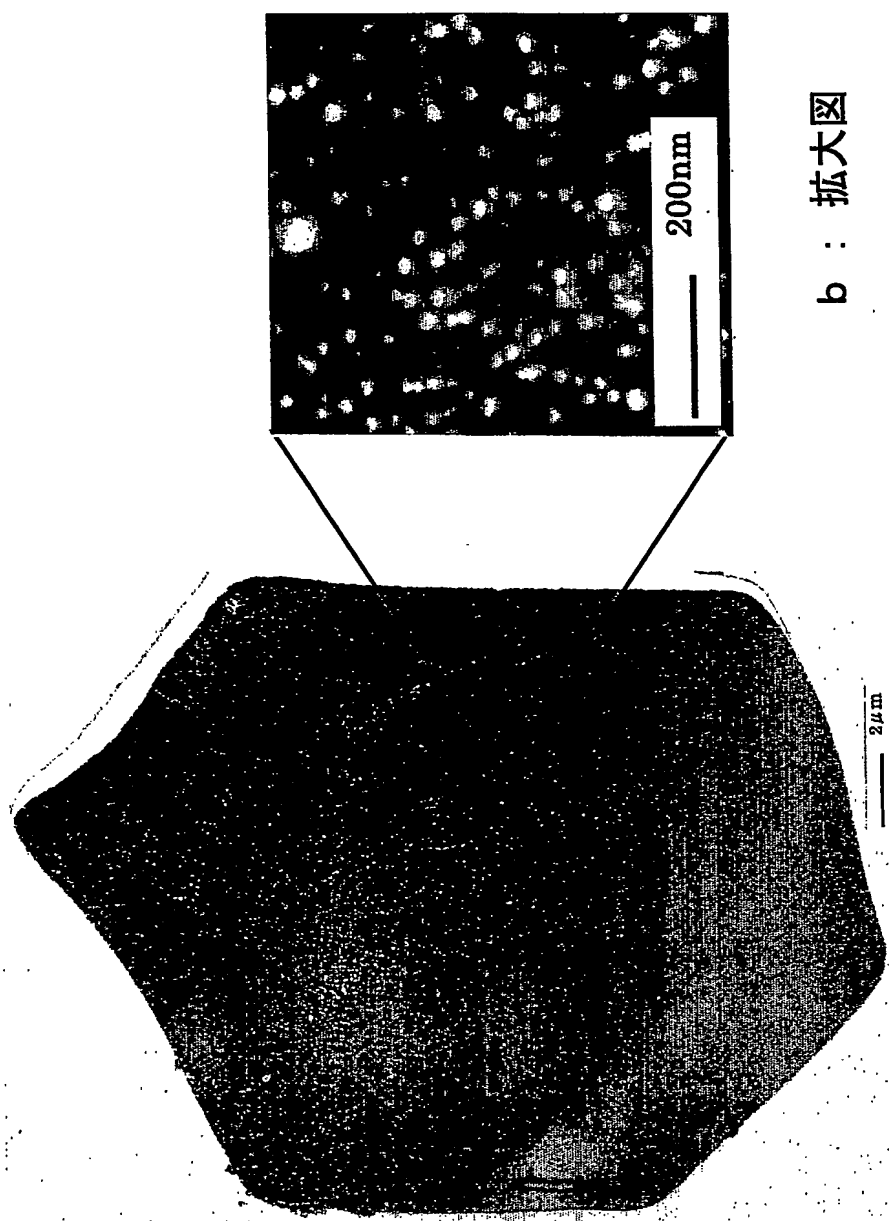


図2





a : 単繊維全体図

b : 拡大図

図3

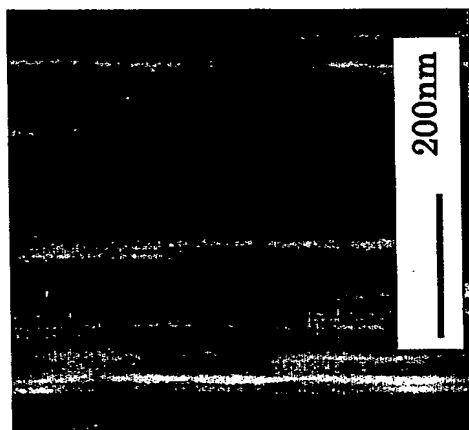


図4

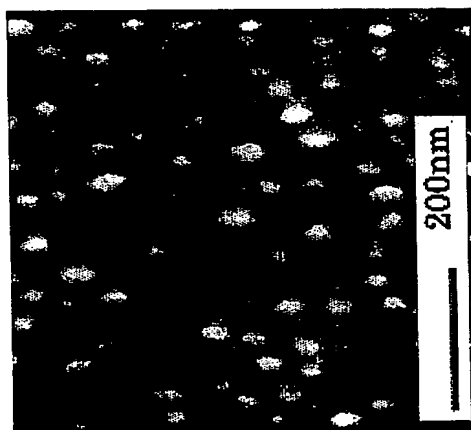


図5

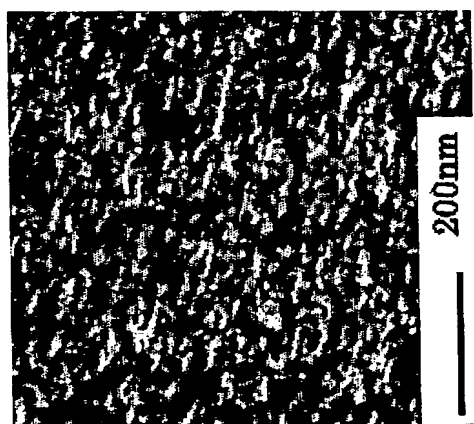


図6

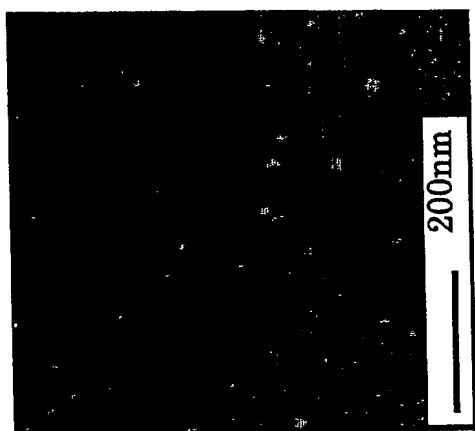
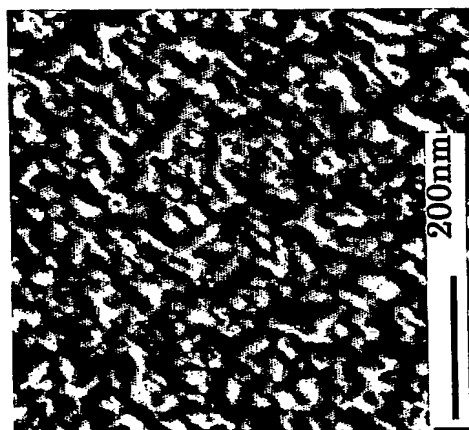


図7



8  
図

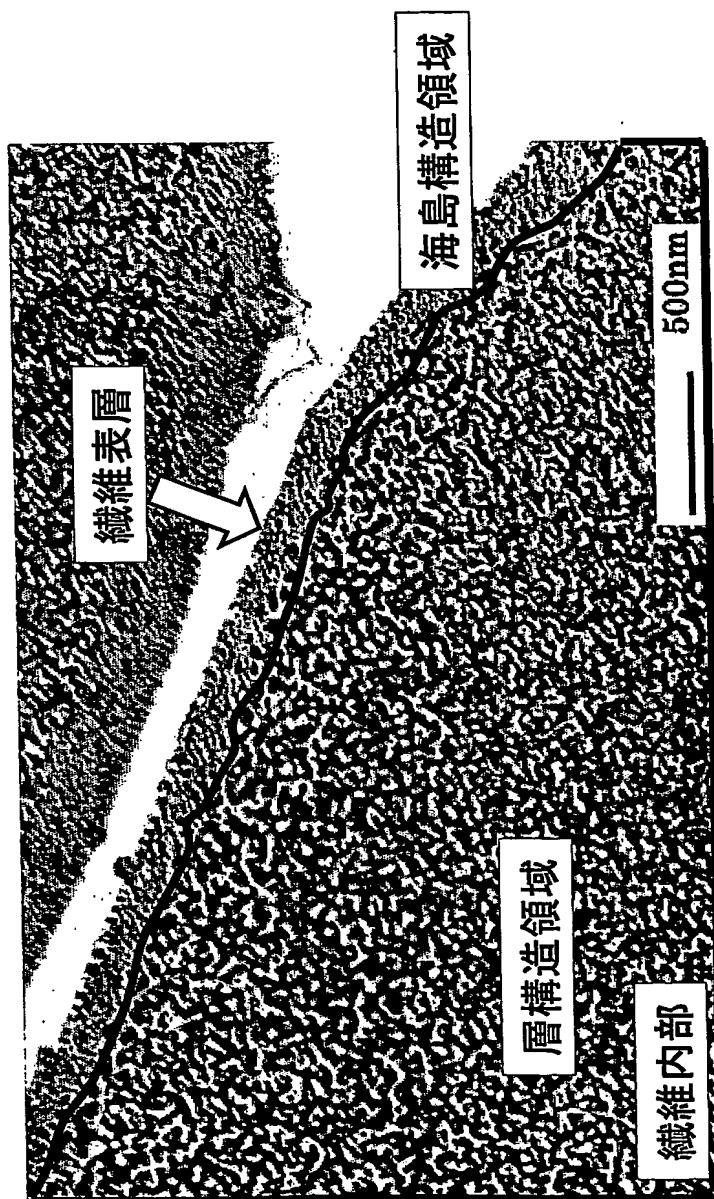


図9

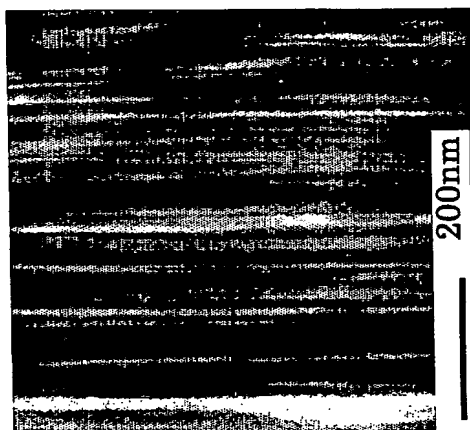


図10



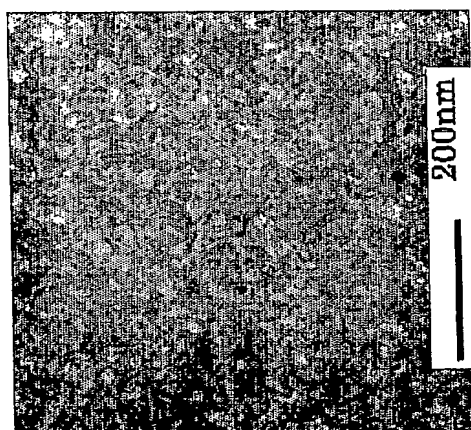


図11

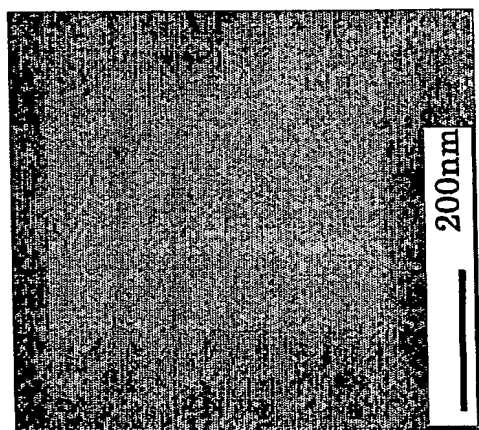


図12

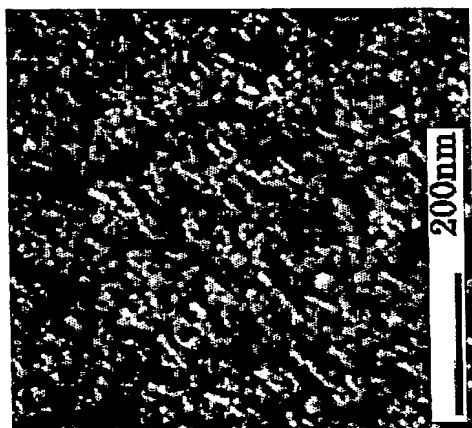


図13

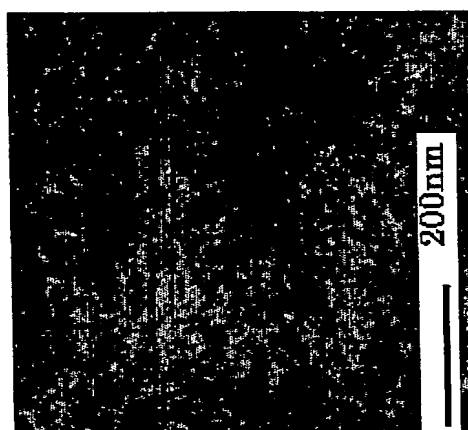


図14

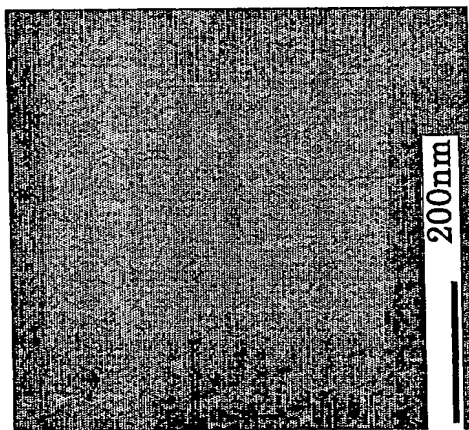


図15



図16

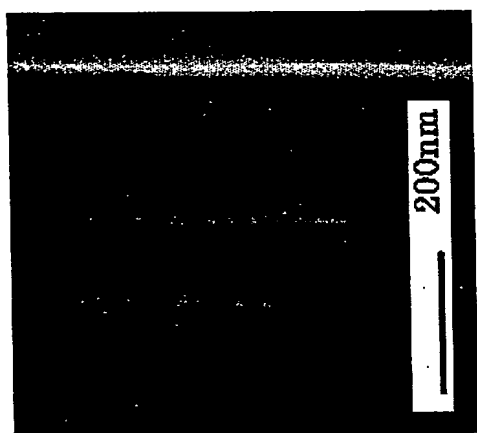


図17

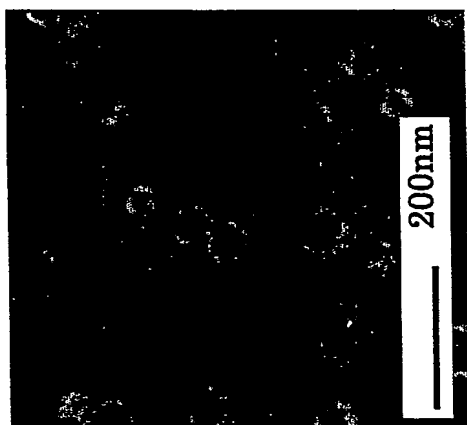


図18



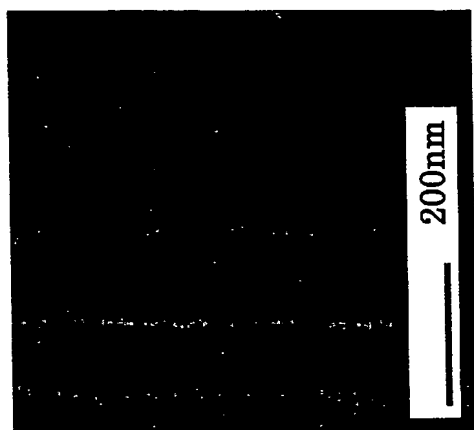


図19



図20

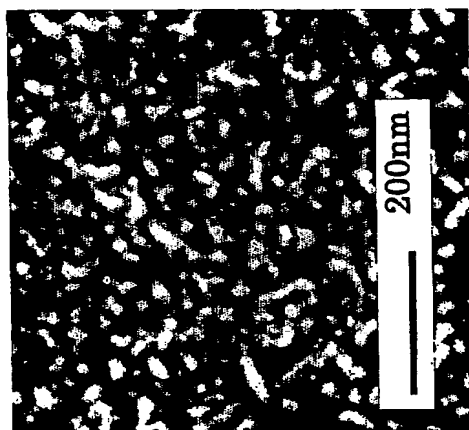


図21

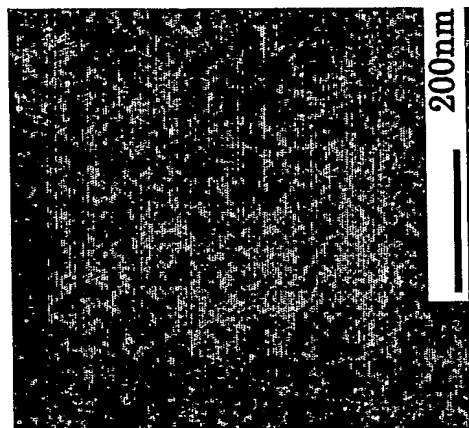


図22

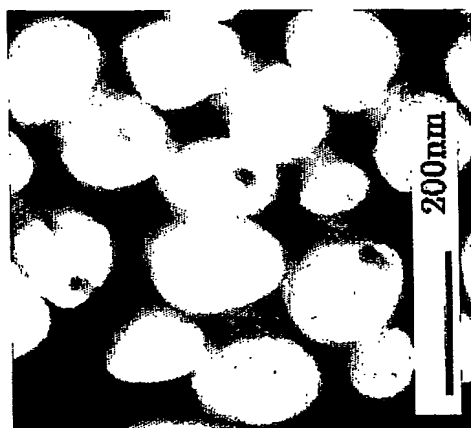


図23



24

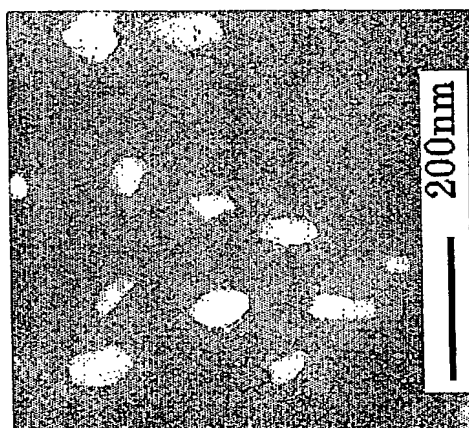


図25

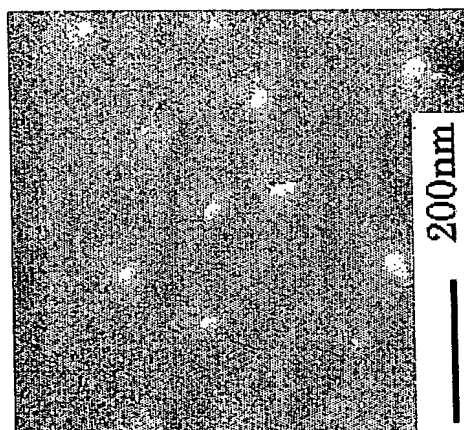


図26



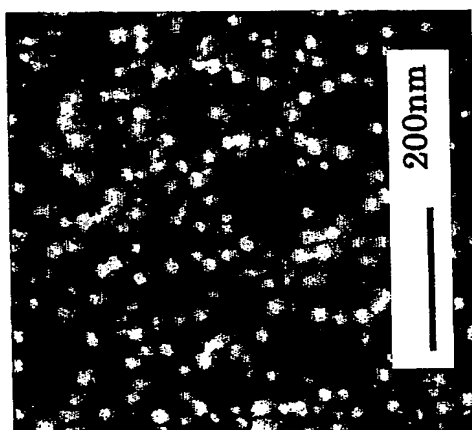


図27

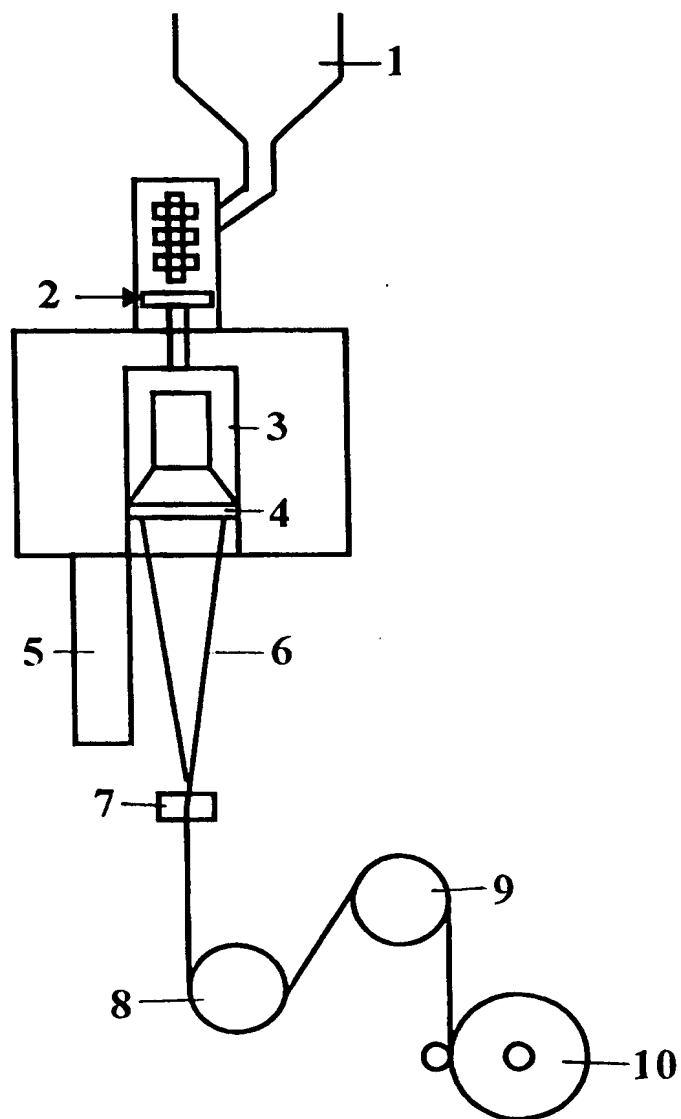


図28

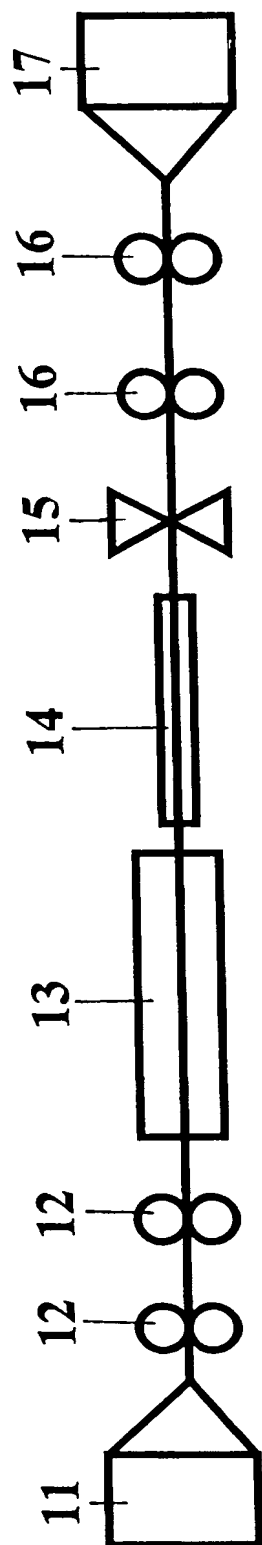


図29

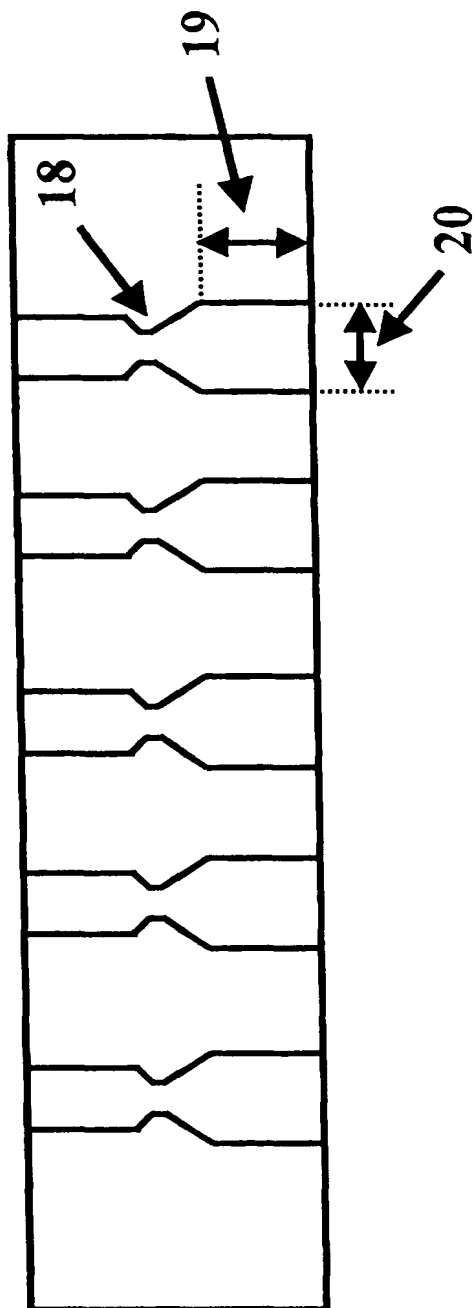


図30

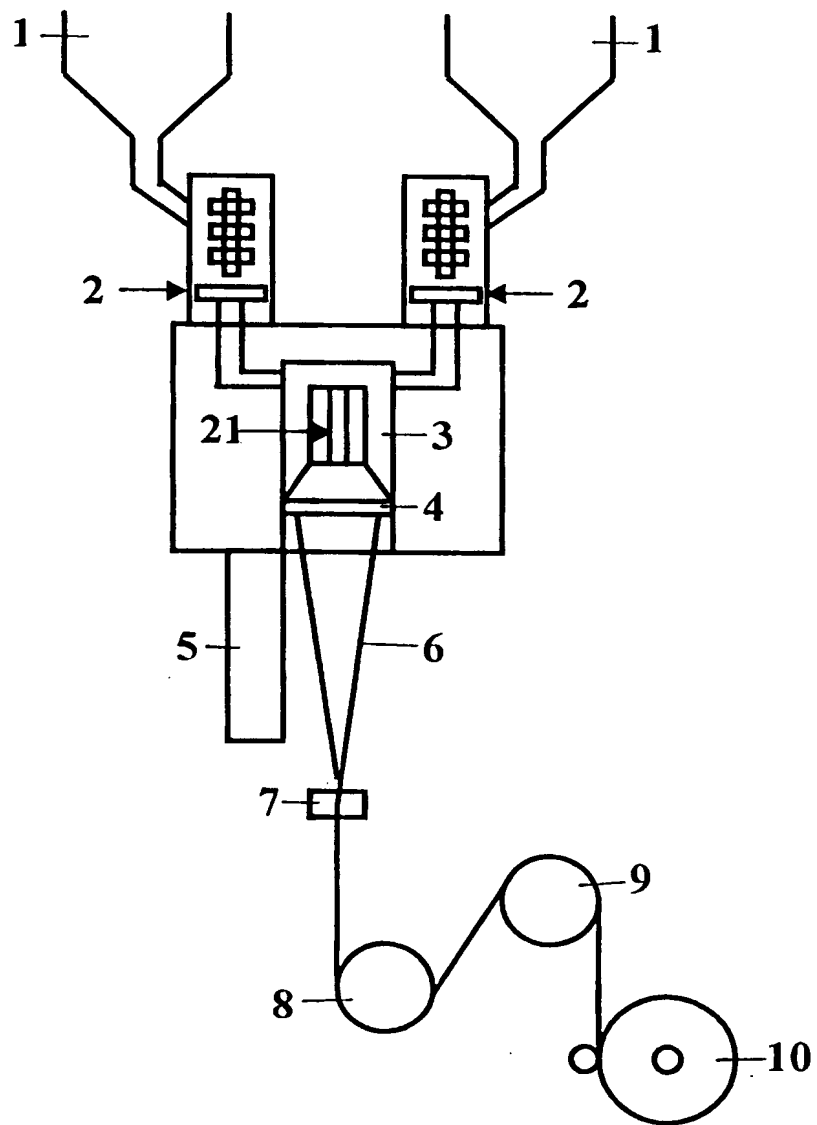


図31

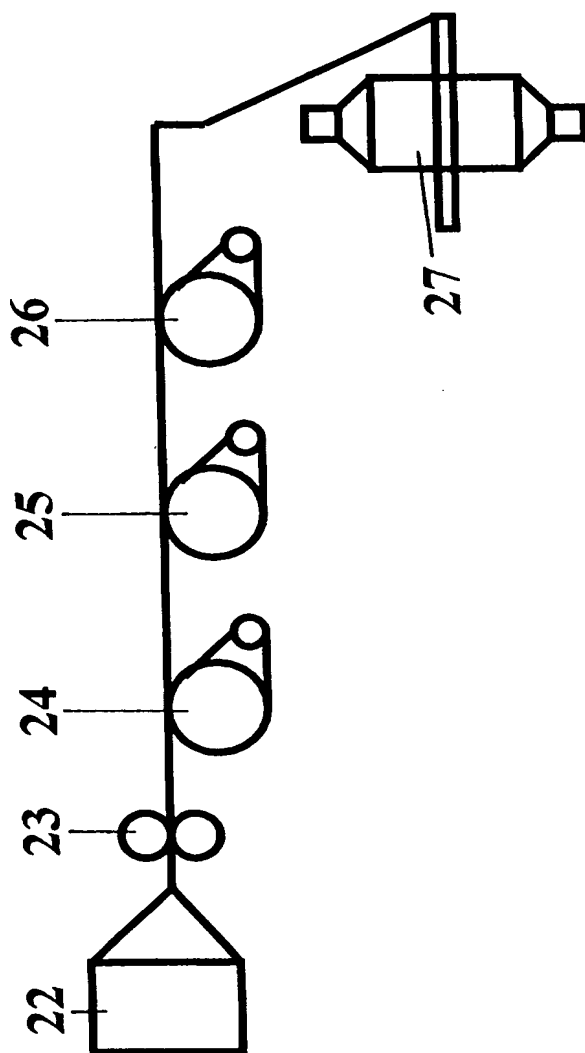


図32

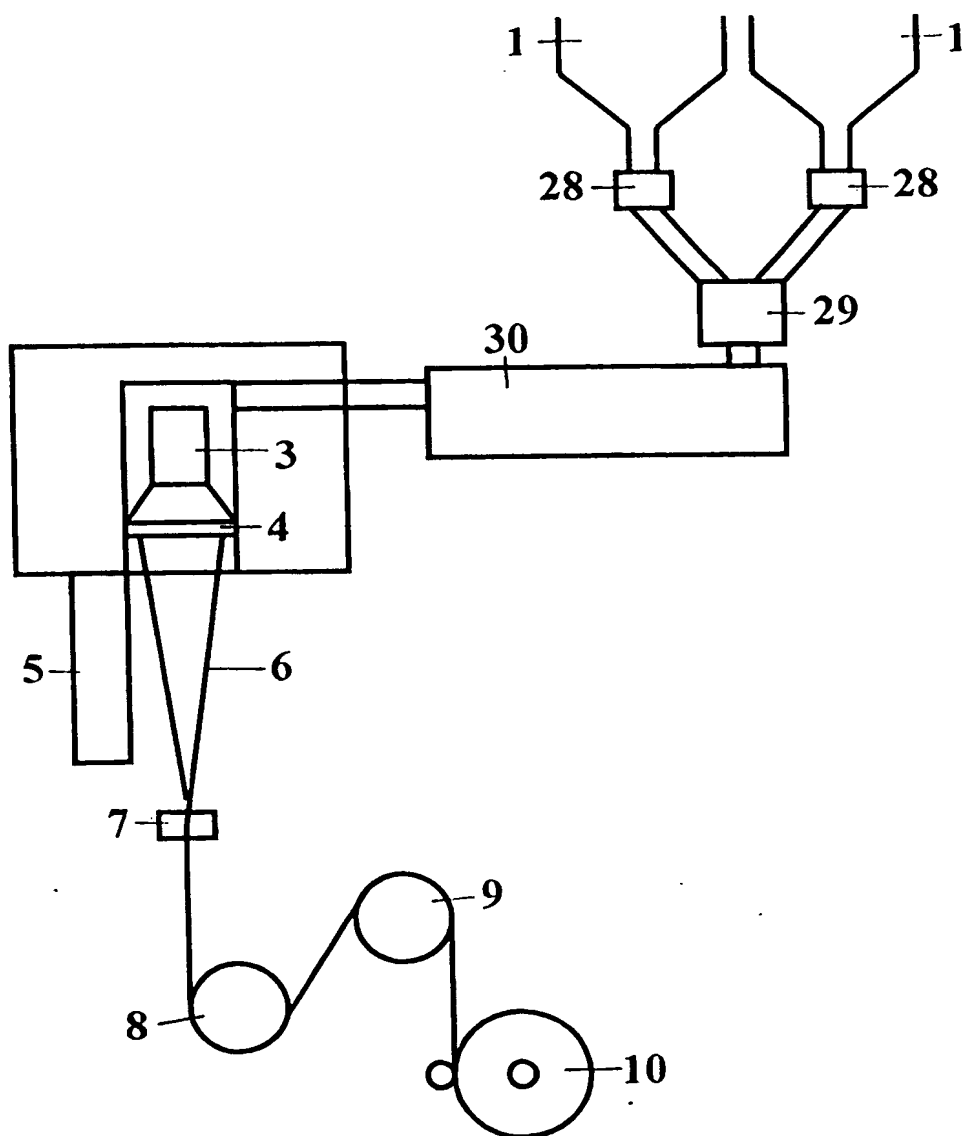


図33

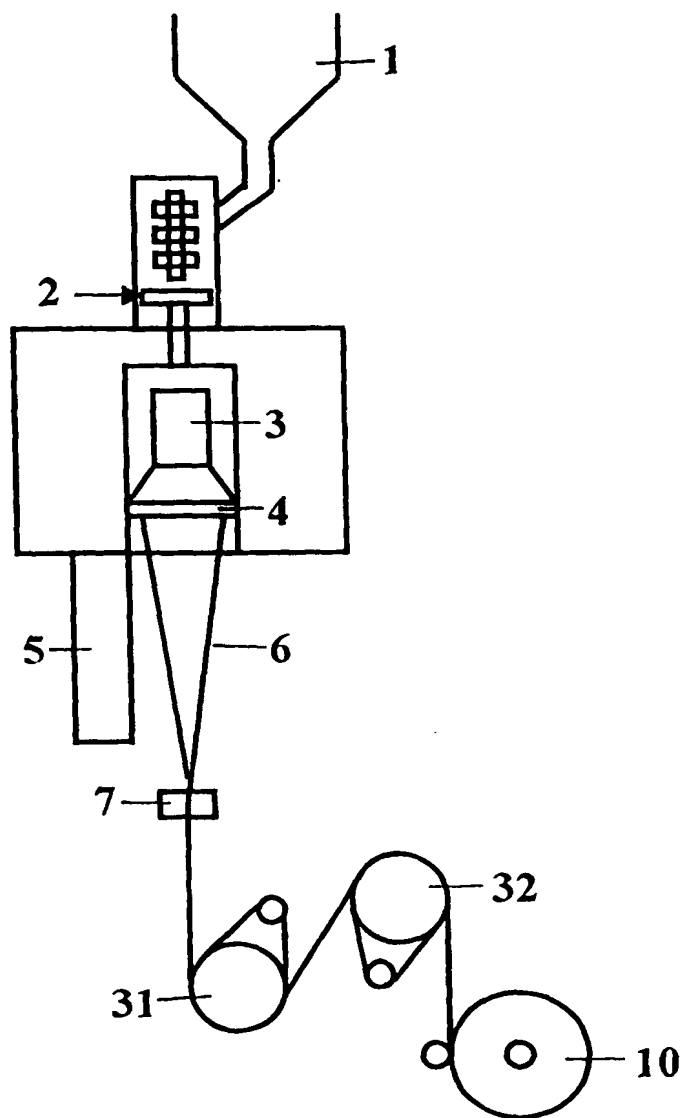


図34



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09532

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/00, D01F6/60, D01F6/62, D01F6/84, D01F6/06, D01F6/16,  
D01F6/04, D01F6/76, D01F8/12, B29B9/12, B29B7/46, B29B7/74,  
C08L23/00, C08L67/00, C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/00-6/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-158251 A (Kanebo, Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text; in particular, Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	1-32, 45-47
X	JP 9-157943 A (Tokuyama Corp.), 17 June, 1997 (17.06.97), Full text (Family: none)	2-7, 9-16, 47
X	JP 60-155770 A (Teijin Ltd.), 15 August, 1985 (15.08.85), Full text (Family: none)	1-32, 45-47

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 October, 2003 (10.10.03)

Date of mailing of the international search report  
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09532

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-167969 A (Teijin Ltd.), 31 August, 1985 (31.08.85), Full text (Family: none)	1-32, 45-47
X	EP 0699784 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 06 March, 1996 (06.03.96), Full text & JP 8-113829 A	1-16
A	JP 2-175965 A (Teijin Ltd.), 09 July, 1990 (09.07.90), Full text (Family: none)	1-32, 45-47
A	JP 7-97720 A (Tetra International Kabushiki Kaisha), 11 April, 1995 (11.04.95), Full text (Family: none)	1-32, 45-47
A	JP 55-137208 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 October, 1980 (25.10.80), Full text (Family: none)	1-32, 45-47
A	US 5238735 A (Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha), 24 August, 1993 (24.08.93), Full text & JP 1-293102 A	1-32, 45-47

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09532

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: "1-20, 47" and "21-32, 45, 46"
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/09532

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

Claims 1-20 and 47 (first invention) claim an invention directed to a porous fiber having a pore diameter falling within a specified range, a fiber product comprising the porous fiber, a polymer alloy fiber having a specified ratio of area occupied by island phase of specified value or greater diameter and a process for producing the fiber product comprising the porous fiber. Claim 21 and, quoting claim 21, claims 22-32, 45 and 46 claim an invention directed to a polymer alloy fiber wherein polymers of different solubilities constitute a layer structure of specified structure, a fiber product comprising the polymer alloy fiber, a method of fiber crimping and a process for producing the fiber product. In the latter claims, the diameter of pores or island phase to be dissolved to thereby form pores is not specified. Therefore, the two inventions do not share special technical features.

Claims 33 and 34 claim an invention directed to a polymer alloy pellet comprised of a polyamide and a polyester wherein the diameter of dispersed polymer is specified. Claims 35 and 36 claim an invention directed to a polymer alloy pellet comprised of a polyamide and a polyester wherein the components of polyester are specified and whose weight is specified. Claim 37 claims an invention directed to a polymer alloy pellet comprised of a polymer, the polymer selected from among polyamides, polyesters and polyolefins, and a polyether-ester wherein the b-value as an index for pellet coloration is specified. Since the use for producing a porous fiber and the diameter of pores or island phase falling within a specified range are not defined at all, these inventions and the first invention relating to a porous fiber whose pore diameter falls within a specified range do not share special technical features. Further, since the polymer alloy pellet comprised of a polyamide and a polyester is publicly known without need to cite references, the invention of claims 33 and 34, the invention of claims 35 and 36 and the invention of claim 37 are different inventions.

Claims 38-44 claim an invention directed to a method of melt spinning a polymer alloy fiber comprised of a scarcely soluble polymer and an easily soluble polymer. Since the diameter of fiber pores or island phase falling within a specified range is not defined at all, this invention and the first invention relating to a porous fiber whose pore diameter falls within a specified range do not share special technical features.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/00, D01F6/60, D01F6/62, D01F6/84, D01F6/06,  
D01F6/16, D01F6/04, D01F6/76, D01F8/12, B29B9/12,  
B29B7/46, B29B7/74, C08L23/00, C08L67/00, C08L77/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D01F6/00-6/96

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-158251 A (鐘紡株式会社) 1996. 06. 18, 全文, 特に特許請求の範囲, 段落【0020】 (ファミリーなし)	1-32, 45-47
X	J P 9-157943 A (株式会社トクヤマ) 1997. 06. 17, 全文 (ファミリーなし)	2-7, 9-16, 47
X	J P 60-155770 A (帝人株式会社) 1985. 08. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-32, 45-47

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 10. 03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 60-167969 A (帝人株式会社) 1985. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-32, 45-47
X	EP 0699784 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) 1996. 03. 06, 全文 & JP 8-113829 A	1-16
A	JP 2-175965 A (帝人株式会社) 1990. 07. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-32, 45-47
A	JP 7-97720 A (テラインターナショナル株式会社) 1995. 04. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-32, 45-47
A	JP 55-137208 A (三菱レイヨン株式会社) 1980. 10. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-32, 45-47
A	US 5238735 A (Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha) 1993. 08. 24, 全文 & JP 1-293102 A	1-32, 45-47

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

## 別紙参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。  
  
請求の範囲「1-20, 47」「21-32, 45, 46」
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第Ⅱ欄

請求の範囲1-20, 47 (第一発明) は、細孔の直径が特定の範囲である多孔繊維、上記多孔繊維を含む繊維製品、直径が特定値以上の島の占める面積比率が規定されたポリマーアロイ繊維、上記多孔繊維を含む繊維製品の製造方法に関する発明であるが、請求の範囲21と請求の範囲21を引用する請求の範囲22-32, 45, 46は、溶解性の異なるポリマーが特定構造の層状構造を有するポリマーアロイ繊維、その繊維を含む繊維製品、繊維の捲縮加工方法、繊維製品の製造方法に関する発明であり、細孔若しくは溶解後細孔となる島の直径について規定されていないので、両発明は特別な技術的特徴を共有するものではない。

請求の範囲33, 34は、ポリアミドとポリエステルからなり、分散ポリマーの分散径を特定したポリマーアロイペレットに関する発明、請求の範囲35, 36は、ポリアミドとポリエステルからなり、ポリエステルの成分が規定され、かつ、ペレットの重量が規定されたポリマーアロイペレットに関する発明、請求の範囲37は、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンから選ばれるポリマーとポリエーテルエステルからなり、ペレットの着色の指標であるb値について規定されたポリマーアロイペレットに関する発明であり、多孔質繊維を製造するためのものであること、細孔または島の直径が特定範囲であることが、全く規定されていないので、細孔の直径が特定の範囲である多孔質繊維に係る第一発明とは、特別な技術的特徴を共有しない。また、ポリアミドとポリエステルからなるポリマーアロイペレットは文献を示すまでもなく周知のものであるから、請求の範囲33, 34の発明、請求の範囲35, 36の発明、請求の範囲37の発明は、それぞれ別発明である。

請求の範囲38-44は、難溶解性ポリマーと易溶解性ポリマーからなるポリマーアロイ繊維の熔融紡糸方法に係る発明であり、繊維の細孔または島の直径が特定範囲であることが規定されていないので、細孔の直径が特定の範囲である多孔質繊維に係る第一発明とは、特別な技術的特徴を共有しない。